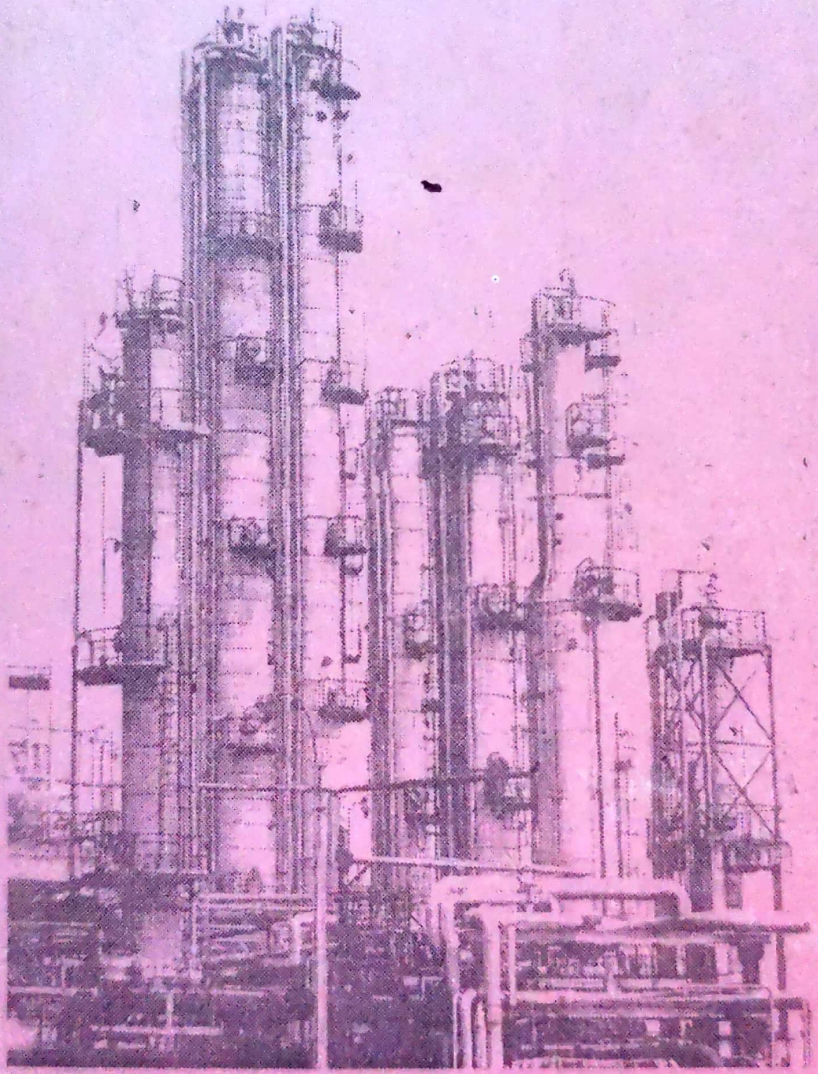
Bujor Olteanu

MICA ENCICLOPEDIE DE PETROL și PETROCHIMIE

rafinaj și petrochimie



Lucrare dedicată aniversărilor
Ploiești România 140 ani
1857-1997

Scanned with OKEN Scanner

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1								1 H 1,00794 / 2 He 4,002602
2	3 Li 6,941	4 Be 9,01218	5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,998403	10 Ne 20,179
3	11 Na 22,98977	12 Mg 24,305	13 Al 26,98154	14 Si 28,0855	15 P 30,97376	16 S 32,066	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
4	19 K 39,0983	20 Ca 44,078	21 Sc 44,95591	22 Ti 47,88	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,847
	27 Co 58,9332	28 Ni 58,69	29 Cu 63,546	30 Zr 65,39	31 Ga 69,723	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Sr 78,96
	35 Br 79,904	36 Kr 83,80						
5	37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,9059	40 Zr 91,224	41 Nb 92,9064	42 Mo 95,94	43 Tc 97,9072	44 Ru 101,07
	45 Rh 102,9055	46 Pd 106,42	47 Ag 107,8682	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,710	51 Sb 121,75	52 Te 127,60
	53 I 126,9045	54 Xe 131,29						
6	55 Cs 132,9054	56 Ba 137,33	57 La 138,9055	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,85	75 Re 186,207	76 Os 190,2
	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,9665	80 Hg 200,59	81 Tl 204,383	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9804	84 Po 208,9824
	85 At 209,9871	86 Rn 222,0176						
7	87 Fr 223,0197	88 Ra 226,0254	89 Ac 227,0278	104 Ku (261)	105 Ns (262)			

Lantanide

58 Ce 140,12	59 Pr 140,9077	60 Nd 144,24	61 Pm 144,9128	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,925	66 Dy 162,50
67 Ho 164,9304	68 Er 167,26	69 Tm 168,9342	70 Yb 173,04	71 Lu 174,967				

Actinide

90 Th 232,0381	91 Pa 231,0359	92 U 238,0289	93 Np 237,0482	94 Pu 244,0642	95 Am 243,0614	96 Cm 247,0703	97 Bk 247,070	98 Cf 251,0796
99 Es 252,0828	100 Fm 257,0951	101 Md 258,0986	102 No 259,1009	103 Lr 260,1054				

pentru deschiderea rapidă la subiectul care vă interesează, consultați INDEXUL ALFABETIC

Editat la: Editura ZECASIN, București.
Culegere text: Bibescu Ana
Prelucrare text și grafică: Cristina Beliban
Cătălin Neagu

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
Mica enciclopedie de petrol și petrochimie / Bujor Olteanu - București: Zecasin 1997
450 p.: il; 24 cm
Bibliogr.
Index
ISBN 973-98347-1-X

665.6(030)-590

ISBN 973.98347.1.X

Toate drepturile asupra acestei ediții aparțin editurii Zecasin; reproducerea totală sau parțială, indiferent pe ce tip de suport, este interzisă și se va urmări conform legislației în vigoare.

Editat cu sprijinul Ministerului Cercetării și Tehnologiei - Colegiul Consultativ pentru Cercetare Științifică și Dezvoltare Tehnologică

Scanned with OKEN Scanner

Bujor Olteanu

Mica Enciclopedie de Petrol și Petrochimie

rafinaj și petrochimie

Editura Zecasin
1997

Scanned with OKEN Scanner

Prefață

Cu ocazia aniversării din anul 1997, a 400 de ani de la ridicarea localității Ploiești la rang de târg de către Mihai Viteazu și de prelucrare a țițeiului în Ploiești a fost editată această lucrare.

În prefața acestui manual, amintim cititorilor câteva date de referință.

-Prezența petrolului în România este atestată prin sapăturile arheologice, de la Sucidava, Tomis, Histria și Târșorul Vechi - care au stabilit că depozitele de bitum sunt din secolele I-VI e.n. Din Zapisul lui Mihail Șutu, din 15 August 1676 locuitorii din Păcureți Prahova se îndeletniceau cu scoaterea și vânzarea păcurii încă din anul 1550. În anul 1837 Anatol Demidov, în urma unei documentări științifice în țările românești arăta că din puțurile de la Păcureți se extrăgeau anual 225000 kg de păcură.

În anul 1857, România a fost înregistrată în statistica mondială, ca prima țară producătoare de țiței (cu o producție de 1977 barili). În acest an a fost pusă în funcțiune o instalație de distilare a țițeiului, de către Marin Mehedințeanu, la Ploiești. Începând cu Aprilie 1857 orșul București a fost iluminat de lămpi cu petrol lampant, fiind primul oraș din lume iluminat public cu un astfel de produs.

Au trecut 140 de ani în care s-au produs transformări semnificative în viața locuitorilor și a orașului Ploiești, oraș denumit cândva oraș al aurului negru.

Acest manual a fost editat cu ocazia aniversării acestor evenimente, ca un omagiu adus petroliștilor, în dorința de a contribui la revitalizarea acestei ramuri de maximă importanță pentru economia națională.

Manualul a fost redactat într-o formă sintetică, la un nivel superior, cuprinzând peste 2000 de termeni tehnici de bază din petrol, petrochimie, chimie, 260 figuri cu principalele procese de prelucrare a țițeiului și procese petrochimice, 274 tabele cu propietățile hidrocarburilor, țițeiurilor, produselor petroliere și petrochimice, ale unor solvenți, catalizatori și chimicale, cât și problemele actuale și de perspectivă ale relației dintre petrol-petrochimie și energie. O atenție deosebită a fost acordată noilor condiții de calitate ale produselor, problemelor de siguranță în funcționarea instalațiilor și de protecția mediului inconjurător.

Realizarea standardelor Europene în domeniul calității, impune măsuri de restructurare și modernizare a industriei noastre de prelucrare a petrolului, condiții primordiale pentru integrarea țării noastre în Comunitatea Economică Europeană.

Prin conținutul său și prin modul în care a fost organizat, în ordine alfabetică și cu un index alfabetic-dezvoltat, manualul reprezintă o mică enciclopedie care dă posibilitate cititorului să găsească rapid informațiile actuale din domeniul prelucrării țițeiului.

Manualul este destinat personalului tehnico-ingineresc care lucrează în rafinării și combinate petrochimice, dar în aceiași măsură poate servi personalului din institute de proiectare și cercetare, din ramura de distribuție și desfacere a produselor, organizațiilor care se ocupă de protecția muncii și nu în ultimul rând elevilor și studenților din institutele și școlile de profil.

O tratare exhaustivă se va face într-un manual enciclopedic de prelucrare a petrolului, în curs de editare.

Autorul mulțumește corpului profesoral al Universității din Ploiești și tuturor acelora care au contribuit la publicarea acestei mici enciclopedii.

Bujor Olteanu

Scanned with OKEN Scanner

Preface

The present handbook was edited upon the anniversary of 400 years since the documentary attestation of Ploiești and 140 of oil processing in Ploiești.

In the foreword to this manual we would like to point out a few important facts.

The existence of oil in Romania is attested by the archaeological diggings at Sucidava, Tomis, Histria and Târsorul Vechi, which established that bitumen deposits existed since the I-VI centuries A.D. Mihail Sutu's chronicle of 15 August 1676 shows that natives from Păcureți Prahova extracted and sold crude oil since the year 1550. In 1837 Anatol Demidov showed after a thorough scientific documentation in the Romanian provinces that 225000 kg of crude oil were extracted in Păcureți yearly.

In 1857 Romania was registered in the world statistics as an oil producing country (with a production of 1977 barrels). That same year an oil distillation plant was built by Marin Mehedinteanu in Ploiești. In April 1857 Bucharest became the first city in the world to be illuminated with kerosene.

140 years have passed, during which important changes have occurred in the life of people living in Ploiești, a city that used to be called "the city of black gold".

This manual was edited upon the anniversary of these events, as a homage to oilmen and an expression of our wish to contribute to the revitalisation of this branch of maximum importance to the national economy.

The manual was elaborated in a concise form. It contains a number of basic technical terms in the domains of oil, petrochemistry, chemistry, as well as figures representing oil processing and petrochemical processes, tables with the properties of hydrocarbons, oils, oil and petrochemical products, catalysators, solvents and chemicals. The manual also deals with the present and possible future problems connected to the relation between crude oil-petrochemistry and energy. Special attention was granted to the new quality conditions of the products, to labour safety matters and environment protection.

The observance of European standards of quality is one of the main conditions for Romania's integration in the EEC.

By its contents and by the way it was organised in an alphabetic order, with a complete alphabetic index, the manual represents a small encyclopaedia that gives the reader the possibility to find rapidly updated information on oil processing and petrochemistry. It is mainly addressed to the personnel of refineries and petrochemical industry, as well as to specialists in institutes, in the field of oil products distribution, to organisations concerned with labour safety and fire prevention, and last but not least to students training to become in refineries and petrochemical industry.

The author is greatly indebted to all of those who have contributed to this publication

Bujor Olteanu

Scanned with OKEN Scanner

absorbant, componentul gazos sau vaporii care sunt absorbiți în procesul de absorbție.

absorbent, faza lichidă care în procesul de absorbție, absoarbe gazele sau vaporii cu care vine în contact.

absorbție, proces de transfer de masă în care componenți gazoși sau vapori pătrund prin difuzie într-un lichid, în care sunt partial sau total solubili, rezultând o soluție a gazului în lichid. Între cele două faze, gaz-lichid, se stabilește un echilibru determinat de temperatură, de presiune și de proprietățile fazelor. Procesul de absorbție are o largă aplicabilitate în industria de petrol și gaze pentru separarea și purificarea gazelor, procesul bazându-se pe solubilitățile diferite ale gazelor și vaporilor în lichide. În tabelul 1 sunt date solubilitățile unor gaze și vapori în diferiți solvenți.

Tabelul 1. Solubilitatea unor gaze în diferiți solvenți, m^3/m^3 de lichid în condiții normale (20°C și 101,325 kPa) [48]

Gazul	Acetonă	Apă	Benzen	Ciclo-hexan	Etanol	Hexan	Metanol	Tetraclo-rură de carbon
ACETILENĂ	22,8	1,05	4,85	-	5,8	-	-	8,1
AZOT	0,135	0,015	0,116	0,17	0,12	0,206	0,135	0,157
DIOXID DE CARBON	7,2	0,878	2,3	1,71	2,67	-	3,32	2,34
DIOXID DE SULF	198	33,2	64,8	-	112,5	-	201,0	18,45
ETAN	3,15	0,05	4,05	-	2,15	8,1	1,67	5,72
ETILENĂ	3,67	0,122	3,33	-	0,252	2,81	-	8,92
HIDROGEN	0,083	0,0178	0,058	-	0,071	-	0,085	0,0686
HIDROGEN SULFURAT	-	2,42	13,1	6,5	7,42	5,43	-	9,3
METAN	0,584	0,0339	0,532	0,89	0,505	0,56	0,494	0,72
OXID DE AZOT	-	0,0479	0,272	0,19	0,266	-	-	0,321
OXID DE CARBON	0,235	0,023	0,164	0,21	-	-	0,170	0,21
OXIGEN	0,254	0,031	0,22	0,28	0,220	-	0,237	0,278

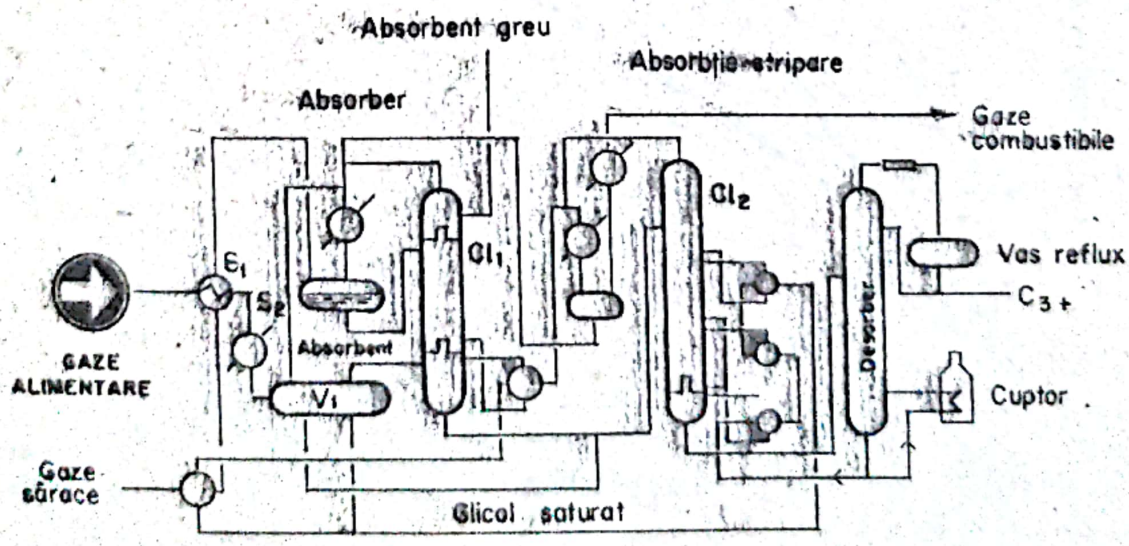


Fig. 1. Schema tehnologică a instalației de desulfurare a gazelor prin absorbție în soluții apoase de alcanol-amine.
Legendă: R-răcitor; Sc-schimbător de căldură; P-pompe; C-condensator; V-vas de reflux, Cl-coloană.

În figura 1 este prezentată schema tehnologică a unei instalații de absorbție. Gazele de alimentare fac schimb de căldură cu gazele sărace în schimbătorul de căldură S_1, se răcesc în răcitorul S_2, după care intră în vasul separator V. În coloana de absorbție Cl, gazele circulă în contracurent cu absorbentul greu (de regulă o fracție

abur

de motorină). Gazele sunt uscate prin contactare cu glicoli în coloana Cl_2. În coloana Cl_3 are loc desorbția fracției C_3, și respectiv regenerarea absorbentului. Absorbția poate fi fizică, (caz în care energia de absorbție nu depășește 20 kJ/mol gaz absorbit) și intermediară (caz în care energia de interacțiune dintre molecule este de 20-30 kJ/mol). În cazul absorbției fizice și formării soluției ideale, solubilitatea gazului, în condiții de echilibru se exprimă, corespunzător legii lui Raoult, prin relația: $x^*_{2,id} = \frac{p_2}{p^\circ_2}$, în care: $x^*_{2,id}$ - solubilitatea gazului ideal, la echilibru; p^*_2 - presiunea de vapori în condiții de echilibru; p°_2 - presiunea de vapori a gazului lichefiat pur, la temperatura din sistem. Relația dintre solubilitatea gazului și temperatură se exprimă cu următoarea relație: $\ln K_H = A - \frac{\Delta H}{RT}$, în care: K_H - coeficientul lui Henry; A - factor de absorbție; ΔH - efectul termic al absorbției (pentru procese exoterme $\Delta H<0$); R - constanta universală a gazelor; T - temperatura absolută K.

abur - apă în stare de vapori care se obține prin încălzirea apei la temperatura de fierbere a apei, 100 °C la presiunea normală 101,325 kPa (760 mmHg). În figura 2 se prezintă nomograma de corelare a temperaturilor vaporilor de abur saturați cu presiunea.

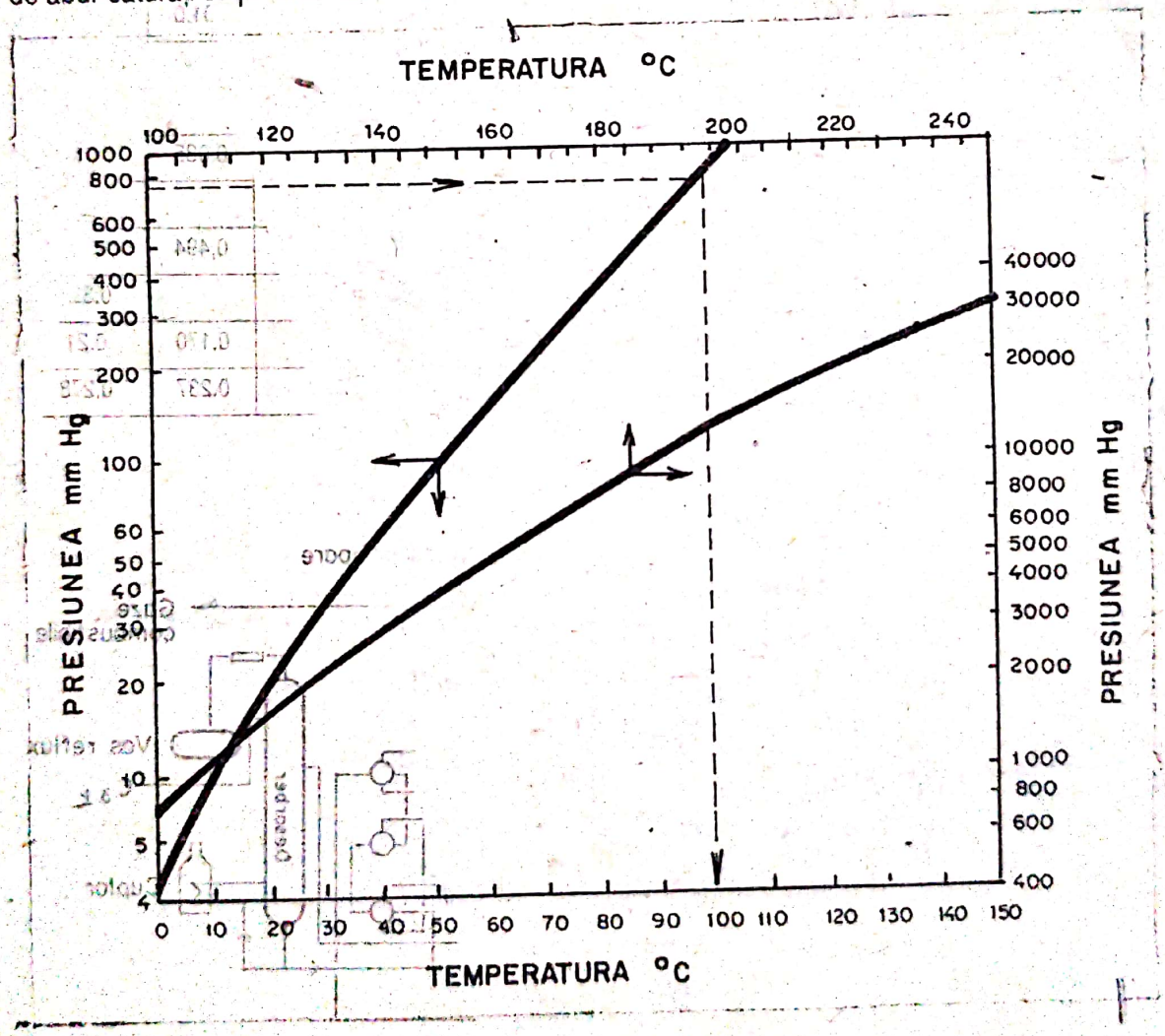


Fig. 2. Normograma de corelare a temperaturilor vaporilor de abur saturați cu presiunea

Masa moleculară: 18,016; Densitatea fazei gazoase la 0 °C și101,3 kPa: 0,8041 kg/mc; Densitatea fazei gazoase la 20 °C 101,3 kPa: 0,7496 kg/mc; Densitatea relativă a vaporilor: 0,6219; Temperatura critică: 374,3 °C; Presiunea critică: 22,56 MPa; Căldura specifică a gazului: C_p=1,865 kJ/kg °C; C_v=1,4028; Raport C_p/C_v la °C și 101.3 kPa = 1,33; Vâscozitatea dinamică a vaporilor: 90,36 Ns/m²; 10^7 Vâscozitatea cinematică ν =14,8 10^6 m²/s

În figura 3 este dată diagrama Mollier entalpie-entropie pentru abur [68]. Diagrama h–s pentru abur după Mollier servește la determinarea entalpiei aburului pentru diferite condiții de stare în care curbele limită x=0 (lichid saturat) și x=1 (vapori saturați).

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

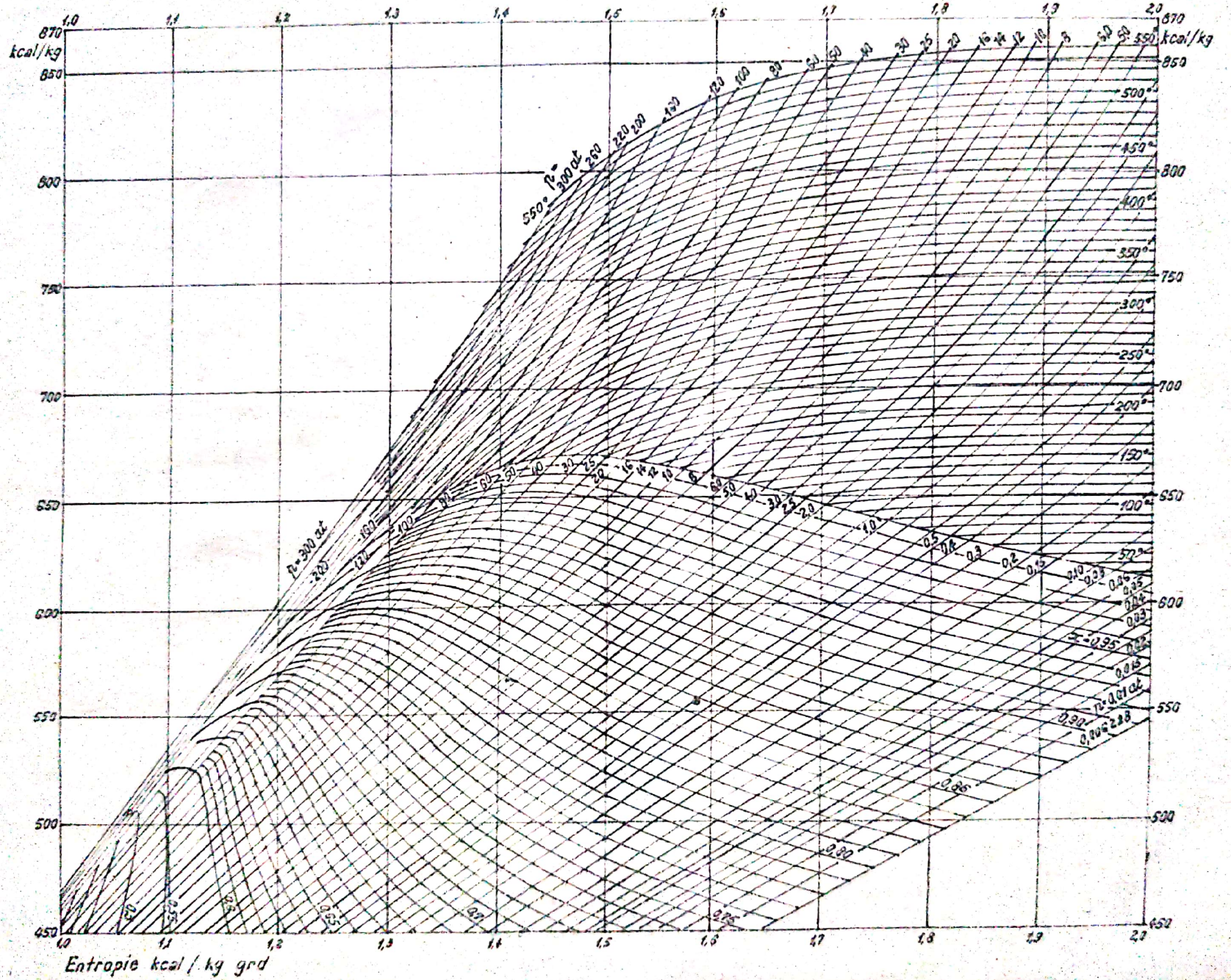


Fig. 3. Diagrama entalpie - entropie (h - s) pentru abur după Mollier , [68].

Acetilenă, HC≡CH, hidrocarbură alifatică nesaturată, prima din seria alchinelor. Molecula de acetilenă este liniară cu unghiul de valență de 180° și cu lungimea legăturii C≡C de 0,120 nm. În fig. 4 se prezintă structura acetilenei.

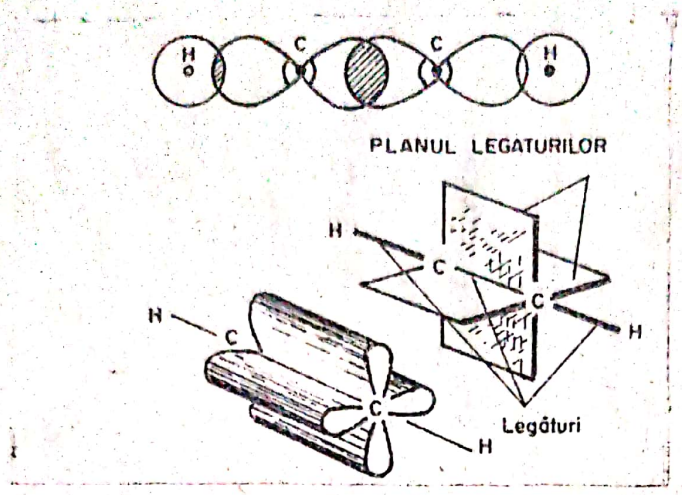


Fig. 4. Structura acetilenei

Acetilena este un gaz, fără culoare, inodor, inflamabil. M = 26,04; t_l = -81°C / 1277 mmHg; t_{sub} = -84,1°C; t_f = -83,8 °C; gr. sp. = 1,0896 g/l (gaz: 298,15 K); ΔH_{ard} = -1307 kJ/mol; C^o_p = 44,036 (J/mol, K); pres. de vapori a "A" (MP_a) = 1,1(-30 °C); 2.6 (0 °C); 5,4(30 °C); t_{cr} = 35,2 °C; p_{cr} = 6,4 MPa; t_{max} a flăcării oxiacetilenice = 3150 °C (conținut de acetilenă de 45% vol.), a amestecului aer-acetilenă = 2350 °C. Solubilitatea (volum acetilenă într-un volum de solvent la 15 °C și 101 kPa) în apă = 1,15; în acetonă = 25 (la 1,2 MPa = 300); la -80 °C și 0,1 MPa = 2000; alcool = 6; benzen = 4; acid acetic = 6 (18 °C); dimetilformamidă = 33,5 (25 °C). "A" explodează la temp. ≈500 °C sau la presiuni mai mari de 0,2 MPa. Limite de aprindere 2,3 - 80,7%; $t_{autoaprindere}$ = 335 °C; C.L.A. = 0,3 mg/m³ [48]. În fig. 5 sunt date principalele direcții de chimizare ale acetilenei.

acetiluri, derivați ai alchinelor, în care hidrogenul de la atomul de carbon al triplei legături a fost înlocuit cu un metal. Acetilurile metalelor tranziționale sunt stabile față de apă, dar la încălzire sau lovire se descompun cu producerea unei explozii.

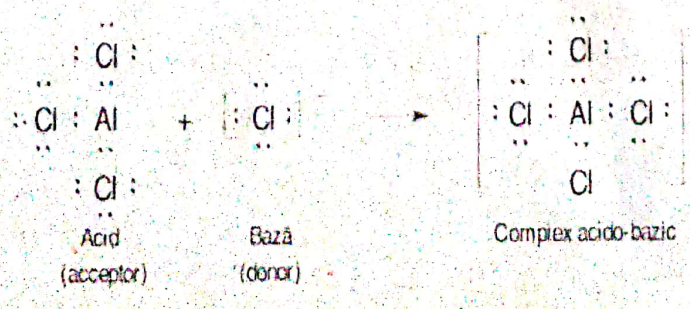
Acetonă, $H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$, derivat carbonilic alifatic, din clasa cetonelor;

M = 58,079; t_t = -94,6 °C; t_f = 56,1 °C; d_4^{20} = 0,7920; n_D^{20} = 1,3588; η = 0,36m. Pa.s (10°C;) t_{crit} = 235,5 °C; p_{crit} = 4,75 MPa; C_p^o = 749,3 kJ/(kmol K); ΔH^o_f = -216 kJ/mol (gaz 25 °C) și -248 kJ/mol (lichid); ΔH^o_{vap} = 29,1 kJ/mol (la 56,1 °C); ΔH_{ard} = -1787 kJ/mol. Este folosită ca intermediar în sinteze organice, ca solvent pentru deparafinarea uleiurilor, în industria de lacuri și vopsele, de materiale plastice etc.

acid - 1. Electrolit prin disocierea căruia se formează ioni de H^+ (după Arrhenius) 2. Substanță care eliberează protoni (după Brönsted și Lawry). 3. Substanță care acceptă o pereche de electroni (după Lewis) [76]. În prezent există două teorii larg folosite pentru acizi și baze, teoria electronică și teoria protonică:

Teoria electronică a lui Lewis, corespunzător căreia acizii și bazele reacționează între ele cu formarea unui compus cu legătură coordinativă: donor-acceptor (perechea de electroni provine de la donor), care în reacție este bază, ca de exemplu: [48]

Acid + Bază → Complex acido-bazic



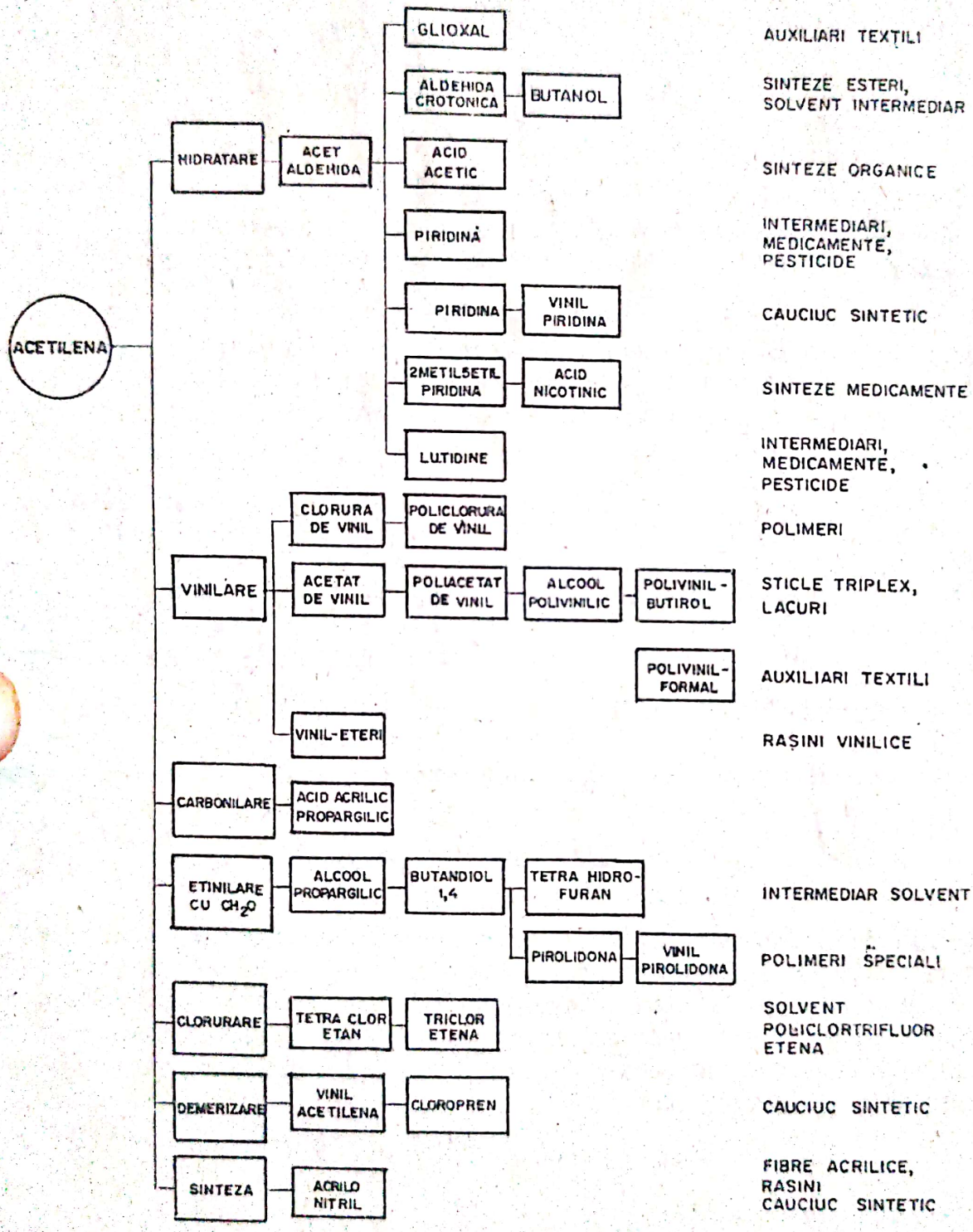


Fig. 5. Principalele direcții de valorificare ale acetilenei.

Scanned with OKEN Scanner

Reacțiile dintre acizi și baze corespunzător teoriei electronice a lui Lewis se ilustrează prin următoarele exemple: [48]

$$AlCl_3 + Cl^- \rightleftharpoons [AlCl_4]^-$$
$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$
$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$
$$BF_3 + (C_2H_5)_2O \rightleftharpoons (C_2H_5)_2OBF_3$$
$$Zn(OH)_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$$
$$S + S^{2-} \rightleftharpoons [S_2]^{2-}$$
$$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

La acizii Lewis, aparține și protonul, particulă care adiționează ușor o pereche de electroni.

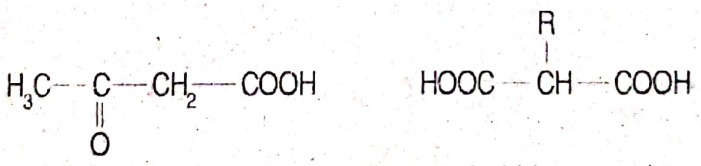
Teoria protonică a lui Brönsted, corespunzător căreia acizii și bazele formează o pereche conjugată sub forma:

$$\text{Acid} \rightleftharpoons \text{Bază} + \text{Proton}$$

În soluție, protonul nu poate exista în formă liberă și se unește cu molecula solventului. În apă, protonul solvatat există sub forma ionilor $H_5O_2^+$, similar complecșilor cu legătură de hidrogen puternică $[H_2O \ldots\ldots H \ldots\ldots OH_2]^+$. În calcule, de regulă, se consideră că protonul se află în apă sub forma ionului H_3O^+ și reacția de conjugare dintre acid și bază se prezintă sub forma:

$$AH + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$$

în care : AH, BH^+, acizi; B și A^- baze. Noțiunile de bază în teoriile lui Lewis și Brönsted corespund, dar noțiunea de acid în prima teorie cuprinde în afară de proton și substanțele care acceptă electroni în reacțiile reversibile cu bazele, în care nu participă hidrogenul, ca de exemplu: BF_3, SO_3, Ag^+. În teoria lui Brönsted, sunt considerați acizi moleculele sau ionii care au proprietatea de a ceda protoni (de ex. HCl, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, NH_4^+, H_3O^+ etc). Compusul acid **–CH**, poate ceda un proton cu formarea unui ion de carboniu. Din această categorie de compuși fac parte alchinele cu tripla legătură la capăt: R–C≡CH, compușii în care grupele —CH_2— sau —CH(R)— sunt legate cu grupe de atomi puternic electronegative de exemplu:



Concentrația ionilor de hidrogen (măsurată ca număr de ioni-gram de hidrogen existenți într-un litru de soluție) servește la determinarea caracterului unei soluții și se notează cu p*H* (are valori între 0 și 14); p*H*-ul - caracterizează aciditatea soluțiilor; valoarea 7 corespunde unui mediu cu caracter neutru; valorile mai mici de 7 atestă caracterul acid al soluției; iar valori mai mari de 7 caracterul bazic. Determinarea valorii pH-ului se poate face cu indicatori, sau electrometric. Constanta de aciditate "K_a" - caracterizează gradul de transfer al protonilor, de la acid la apă, ca solvent (bază) [76]

$$HX \text{ (soluție apoasă)} \rightleftharpoons H^+ \text{ (în soluție apoasă)} + X^- \text{ (în soluție apoasă)}$$

Constanta de echilibru a reacției: $K_a = \dfrac{[H^+][X]^-}{[HX]}$.

În cazul reacției dintre un acid CH și o bază, vom avea:

$$RR'R''CH + B \rightleftharpoons RR'R''C + BH^+$$

în care: R, R', R'' -radicali alchil sau aril: B - baza (solventul). De regulă se folosește valoarea $pK_a = -\lg K$. Prin trecerea din fază gazoasă în soluție, stabilitatea termodinamică a anionilor crește brusc (valoarea pK_a - se reduce corespunzător).

Scanned with OKEN Scanner

*Tabelul 2.*Valorile acidităților "pKa" a unor acizi CH–, –OH și –SH. [48]

Compusul	pKa		
	Faza gazoasă	1,2 dimetoxietan, ciclohexil amină (DMCA)	Apă
H–CH_3 (metan)	300	≈57	-
H–OH (apă)	282	31,2	15,74
H–$CH_2C_6H_5$ (toluen)	273	≈35	-
H–CH_2CN (acetonitril)	267	31,3	24
(fluoren) $C_{13}H_{10}$	254	22,6	21
H–$CH(COOCH_3)_2$ (metilenglicol-diacetat)	253	15,7	13,3
H–O–C_6H_5 (fenol)	253	18,0	10
H–SC_6H_5 (benzil mercaptan)	246	10,3	6,6

aciditatea organică (indice de aciditate), masa de KOH (mg) necesară neutralizării 1 g de substanță organică. Aciditatea organică a produselor petroliere depinde de conținutul de acizi organici și variază între 1-10 mg KOH la 100 ml probă; la uleiurile neaditivate este de: 0,05-0,5 mg KOH/g, în cazul uleiurilor aditivate cu aditivi suprabazici poate să ajungă la peste 100 mg KOH/g (determinată prin metoda potențiometrică). Indicele de aciditate se calculează cu relația: $IA = \frac{5,61V}{m}$, în care: V - volumul de soluție o,1 N de KOH în alcool, necesar titrării, mg; m - greutatea de substanță supusă analizei.

acizi anorganici, substanțe anorganice care prin disociere electrolitică în medii apoase eliberează un proton și ca rezultat se formează în soluție ioni de hidroniu și anionii acidului conform reacției:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Excepție face acidul boric $B(OH)_3$, care acceptă ioni OH^- și în soluție se formează:

$$B(OH)_3 + 2\,H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

Acizii anorganici pot fi clasificați în: oxiacizi (ex. HNO_3, H_2SO_4, $HMnO_4$, HClO etc), hidracizi (HCl, HCN, HBr, Hi). Acizii anorganici reacționează cu bazele și oxizii bazici cu formare de săruri ca de exemplu:

$$HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

$$2\,HCl + CaO \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$

Mulți oxiacizi (HNO_3, $HMnO_4$, $H_2Cr_2O_7$, HClO etc.) sunt oxidanți puternici. Acizii azotic, sulfuric etc., sunt acizi denumiți super acizi (care sunt caracterizați în medii fără apă , prin funcția Hammet "Ho"). De exemplu 100% H_2SO_4 (H_o = -12), HSO_3F (H_o = -15) amestecul de HF și SbF_5 (H_o = -17), soluția 7% SbF_5 în HSO_3F (H_o = -19,4). Superaciditatea este condiționată de extrem de slaba interacțiune cu protonii anionilor corespunzători (HSO_4^-, SbF_6^- și altii). În medii superacide, adiționează protoni substanțe care nu au caracter bazic, în mod particular hidrocarburile. Această proprietate este folosită în unele procese de prelucrare a hidrocarburilor, cum este cazul proceselor de alchilare, folosind catalizatori de tipul Friedel-Crafts, în unele procese de hidrogenare etc. Principalele caracteristici ale unor acizi anorganici folosiți în industria de prelucrare a hidrocarburilor sunt date în continuare:

- **acid azotic**, HNO_3, M = 63,016; lichid incolor; acid tare, monobazic (pK_a = -1,64); densitate = 1,513 g/cm³; t_{top} = -41,59 °C; t_f = 82,6 °C, se descompune; ΔH°_{top} = 10,47 kJ/mol; ΔH°_{vap} = (293 K) 39,1 kJ/mol; ΔH°_{for} = -174,1 kJ/mol. (-134,9 gaz la 298 K); C_p° = (300 K) 109,9 J/(mol K); $\Delta H^\circ_{dizolvare\ in\ apa}$ = - 33,68 kJ/mol; S°_{298} = 155,6 J/(mol. K) (266,9 pentru gaz la 298 K). Se foloseste de regulă în concentrații de 30-60% diluat cu apă sau concentrat 97-99%. În amestec cu acidul clorhidric, în raport de 1:3, formează apa regală (care dizolvă și metalele nobile).

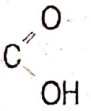
acid azotos, HNO_2, substanță incoloră care există sub formă de vapori și de soluții în apă, M = 47,01; ΔH°_{for} =

Scanned with OKEN Scanner

-77,4 și -79,5 kJ/mol; Ka = $5,1 \cdot 10^{-4}$; S°_{298} = 249 J/(mol. K); pKa la 12,5 °C = 3,37; gradul de disociere 0,1 N = 6,5%.

- **acid carbonic**, H_2CO_3, oxiacid al carbonului, M = 62,02 [CO_2 (aq) + H_2O]; Ka = $4,5 \cdot 10^{-7}$; pKa = 6,35 (la 25 °C); $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$; pKa = 10,32 (la 25 °C).
- **acid cianhidric**, HCN, M = 27,02; lichid incolor cu miros caracteristic de migdale amare. Acid monobazic foarte slab. Foarte toxic, poate provoca moartea. Se întrebuințează la fabricarea acrilonitrilului, metacrilatului de metil etc. (Sin. acid prusic).
- **acid clorhidric**, HCl, hidracid al clorului; M = 36,46. Gaz incolor, cu miros înțepător, care fumegă puternic în aer umed, datorită marei lui solubilități în apă; t_{top} = -112 °C; t_f = -83,7; d_{rel} = 1,268.
- **acid fluorhidric**, HF, hidracid al fluorului, M = 20. Gaz incolor cu miros înăbușitor, care fumegă în aer; t_{top} = -92,3 °C; t_f = 19,5 °C; dens. = 1,76 g/cm^3.
- **acid fosforic**, H_3PO_4, (sin. ortofosforic), oxiacid al fosforului pentavalent, M = 97,99. Substanță solidă, cristalină, incoloră cu t_{top} = 42,35 °C; dens. = 1,87 g/cm^3; $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 8 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$ [63].
- **acid sulfuric**, H_2SO_4, oxiacid al sulfului hexavalent, M = 98,08; t_{top} = 10,4 °C; t_f = 279 °C; Ka = $1,15 \cdot 10^{-2}$ (25 °C); pKa = 1,94 (25 °C). Acidul sulfuric concentrat este un deshidratant puternic. În industria de prelucrare a hidrocarburilor se folosește în procesele de rafinare acidă (a petrolului, uleiurilor, parafinei, etc.), drept catalizator în unele procese, ca de exemplu în procesul de alchilare. (v. rafinare cu acid sulfuric)
- **acid sulfuros**, H_2SO_3, oxiacid al sulfului tetravalent, M = 82,96; Ka = $1,4 \cdot 1^{-2}$; pKa = 1,85 (25 °C). Este un reducător puternic. Se întrebuințează ca decolorant.

acizi organici, compuși organici, acceptori de electroni în reacțiile chimice. În țițeiuri sunt prezenți următorii acizi organici: naftenici (An); aciclici saturați (Aa_s); aromatici (Aa) și compuși fenolici (v. fenoli). Dintre acizii organici menționăm următoarele clase:

- ***acizi aldonici***, polihidroxiacizi alifatici monocarboxilici cu formula generală $HO–CH_2–(CHOH)_n–COOH$. Important este acidul gluconic, obținut din glucoză cristalină aciculară t_f = 131 °C, solubil în apă.
- **acizi carboxilici**, R–COOH, clasă de compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupe funcționale carboxil  , în medii apoase ionizează:

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

Grupa carboxil are o structură intermediară între două structuri limită:

Lungimea legăturii C=O la diferiți acizi este cuprinsă între 0,118 și 0,126 nm; legătura –C–O, între 0,121 și 0,137 nm; unghiul OCO între 118 și 125,5°. Acizii liniari până la C_9 și cei cu structură ramificată până la C_{13} sunt lichizi, cei cu un număr mai mare de carboni în moleculă sunt solizi. În fig. 6 este dată schema de obținere și de transformări chimice ale acizilor carboxilici. Din această clasă fac parte și:

- ***acizi grași***, acizi alifatici, monocarboxilici saturați (începînd cu acidul acetic CH--COOH); cei cu mai mult de 12 atomi de carbon în moleculă sunt denumiți superiori și servesc la prepararea săpunurilor, emulgatorilor, uleiurilor sicative, alcoolilor și aminelor grase.
- **acizi naftenici**, monocarboxilici cu 5 și 6 carboni în ciclu, saturat. Se cunosc compuși mono, bi și triciclici cu formula generală $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$ și $C_nH_{2n-6}O_2$.

Acid ciclopentan-carboxilic — Acid ciclohexan-carboxilic — Acid 2-metil-ciclopentan-carboxilic — Acid 2-metil-ciclopentil-acetic

Grupa carboxilică poate fi legată direct la ciclu sau prin intermediul unui lanț lateral. În țiței se întâlnesc în

principal acizi naftenici cu ciclul format din cinci atomi de carbon. Conținutul de acizi naftenici în țiței este relativ scăzut (0,01 până la 3% gr). Sunt concentrați în fracțiile medii și în păcură. Temperatura de fierbere a acizilor naftenici este > 214 °C.

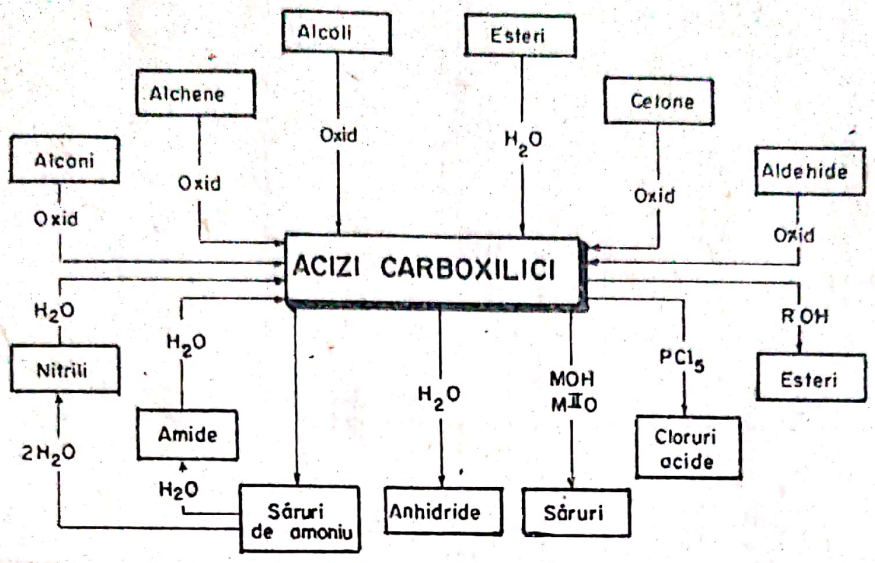


Fig. 6. Schema obținerii și a transformărilor chimice ale acizilor carboxilici [5].

- **acizi petrolici**, compuși cu oxigen, în țiței sunt de patru tipuri principale: acizi naftenici, acizi aciclici saturați, acizi aromatici și compuși fenolici.
- **acizi politionici**, $H_2S_nO_6$, care conțin în moleculă atomi de sulf legați –S–S–. În prezența apei, produc coroziuni fisurante la oțelurile inoxidabile.
- **acizi sulfonici**, R–SO_3H, clasă de compuși organici care conțin în molecula lor una sau mai multe grupări sulfonice: –SO_3H, al căror atom de sulf este legat direct de un atom de carbon. Sunt clasificați în două mari grupe: *acizi sulfonici alifatici* (obținuți prin oxidarea tioalcolilor) și *acizi sulfonici aromatici* (obținuți prin sulfonarea directă a hidrocarburilor aromatice). În tabelele 3 și 4 sunt prezentate proprietățile unor acizi organici.

Acrilonitril. CH_2=CH–CN, M = 53,06; lichid fără culoare cu miros pătrunzător; t_{cong} = -83,55 °C; t_f = 77,3 °C; d_4^{20} = 0,8064; n_D^{20} = 1,3914; η = 0,40 mPa.s (20 °C); presiunea de vapori = 11,3 kPa (20 °C); p_{crit} = 3,54 MPa; t_{crit} = 246 °C; C_p^0 = 2,09 ± 0,12 kJ/kg K; ΔH°_{for} = -190 kJ/mol (lichid); ΔH°_{vap} = 32,6 kJ/mol (0-80 °C); ΔH°_{ard} = 1,76 MJ/mol; ΔS°(vap) = 274,1 J/mol.K). Solubilitatea în apă = 7,3% (20 °C). Se folosește în principal la producerea fibrelor poliacrilonitrilice, materialelor plastice ABS, cauciucului butadien nitrilic. CLA = 0,5 mg/m^3, în apele reziduale limita este de 2 mg/l. t_{inf} = 0 °C; t_{apr} = 2 °C; $t_{autoapr}$ = 370 °C. Limite de aprindere de la 5 până la 25%. Polimerizează ușor, fiind folosit la fabricarea unor produși macromoleculari, ca: fibre sintetice de tip Melană, cauciuc sintetic de tip Buna N, sau GR, etc.

$$n(CH_2{-}CH(CN)) \rightarrow (CH_2{-}CH(CN))_n$$

Poliacrilonitril

Acroleina. CH_2=CH–CHO, aldehidă aciclică, nesaturată, M = 56,03; t_t = -87,7 °C; t_f = 52,5 °C. Este folosită ca intermediar în sinteze organice.

actinide, grupa de 14 elemente cu numerele de ordine cuprinse între 90 și 103, care urmează după actiniu în sistemul periodic. Toate sunt elemente radioactive.

Actiniu, Ac, element chimic radiactiv cu caracter metalic din grupa a III-a secundară, Z 89, masa at. a primului izotop separat 227.

activare, proces prin care moleculele unei substanțe trec din starea enegetică fundamentală într-o stare energetică superioară, prin acumularea unei anumite cantități de energie de activare, din afară. Energia de activare poate fi obținută termic, fotonic (cu ajutorul luminii), prin iradiere, etc.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3. **Principalii acizi alifatici mono și dicarboxilici saturați.**

Clasa / Formula	Denumire	M	Temperaturi °C la 760 mm Hg: topire	Temperaturi °C la 760 mm Hg: fierbere	ΔH°_f kJ / mol	d_4^{20}	n_D^{20}	$Ka \cdot 10^5$ (25 °C)	ΔH°_{top} kJ / mol	ΔH°_{vap} kJ / mol	S°_{298} J / (mol·K)	C°_p J / mol (t °C)	K disociere (apă 25 °C): $k_1 \cdot 10^5$	K disociere (apă 25 °C): $k_2 \cdot 10^5$
Acizi carboxilici														
HCOOH	acid formic	46,03	8,4	100,7		1,2201	1.3714	17,7	12,69	46,3	129	98,78 (17 °C)	pKa 3,45 (25 °C)	pKa =
CH_3COOH	acid acetic	60,05	16,75	118,1	-487,34	1,0492	1,3720	1,75			160	120,73	1,75	
CH_3CH_2COOH	acid propionic	74,08	-20,8	141,1		0,9942	1,3802	1,34						4,81 (25 °C)
$CH_3(CH_2)_2COOH$	acid butiric	88,11	-5,26	163,5	-534,1	0,9577	1,3977	1,54						4,81 (25 °C)
$CH_3(CH_2)_3COOH$	acid pentanoic	102,13	-34,5	185,4		0,9394	1,4081	1,56						
$CH_3(CH_2)_4COOH$	acid hexilic	116,15	-3,4÷3,9	205		0,9276	1,4138	1,40						
$CH_3(CH_2)_5COOH$	acid heptanoic	130,18	7÷10	223		0,9184	1,4230	1,48						
$CH_3(CH_2)_6COOH$	acid octanoic	144,21	16÷16,7	237		0,9088	1,4280	1,42						
$CH_3(CH_2)_7COOH$	acid nonanoic	158,24	12,5	253÷255		0,9096[19]	n_D^{70} 1,4130							
$CH_3(CH_2)_8COOH$	acid decanoic	172,27	31÷31,6	266,4÷270		0,8858(40)	1,4288(40)							
$CH_3(CH_2)_9COOH$	acid undecanoic	186,30	28÷30,5	284		0,8505[a]	1,4319(40)							
$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	acid lauric	190,32	43,6÷44,5	298,9		0,8690[a]	1,4304[a]							
$CH_3(CH_2)_{11}COOH$	acid tridecanoic	214,35	41,5	312,4		0,8458[b]	1,4215[b]							
$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	acid miristic	218,37	53,5÷54,4	198[d]		0,8589[a]	1,4310[a]							
$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	acid pentadecanoic	242,4	52÷54	339,1		0,8423[b]	1,4254[b]							
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	acid palmitric	256,42	62÷64	215[d]		0,8414[a]	1,4219[a]							
$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	acid heptadecanoic	270,46	60	277 / 100 mm Hg		0,863[b,c]	1,4342[c]							
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	acid stearic	284,28	69,2÷69,9	232[d]		0,8390[a]	1,4296[a]							
$CH_3(CH_2)_{17}COOH$	acid nonadecanoic	298,51	68,6	297 / 100 mm Hg		0,877 la 69 °C	1,4512/ 70°							
$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	acid eicosanic	312,54	75,3	238 cu descompunere		0,842 la 100 °C	1,4250/ 100°							
$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	acid docosanic	340,59	79,9÷84	262		0,8221 la 100 °C	1,4270/ 100°							

Scanned with OKEN Scanner

Clasa / Formula	Denumire	M	Temperaturi °C la 760 mm Hg: topire	Temperaturi °C la 760 mm Hg: fierbere	ΔH°_f kJ / mol	d_4^{20}	n_D^{20}	$Ka \cdot 10^5$ (25 °C)	ΔH°_{top} kJ / mol	ΔH°_{vap} kJ / mol	S°_{298} J / (mol·K)	C°_p J · mol (t °C)	K disociere (apă 25 °C): $k_1 \cdot 10^3$	K disociere (apă 25 °C): $k_2 \cdot 10^5$
HOOC–COOH	acid oxalic	90.04	189.5	< 100 °C		1.901[c]							3600	6.4
HOOCCH$_2$COOH	acid malonic	104.03	135,6			1,6305							140	0.207
HOOC(CH$_2$)$_2$COOH	acid succinic	118.09	183			1.563	$n_D^{188.4}$ 1.41878						6.89	0.25
HOOC(CH$_2$)$_3$COOH	acid glutaric	132.12	97.5	303		1.424^{25}							4.58	0.53
HOOC(CH$_2$)$_4$COOH	acid adipic	146.14	153	265/100 mmHg		1.344			16.7	18.7			3.7	0.53
HOOC(CH$_2$)$_5$COOH	acid pimelic	160.17	105.7	272/100 mmHg		1.291							3.3	0.48
HOOC(CH$_2$)$_6$COOH	acid suberic	174.20	144	279/100 mmHg		1,266^{25}	219.5 / 100°						3.07	0.47
HOOC(CH$_2$)$_7$COOH	acid anchoic	188.23	106.5			1.255							2.82	0.38
HOOC(CH$_2$)$_8$COOH	acid sebacic	202.25	134.5	294,5/100 mmHg		1.207							2.34	0.26 la 100°
(CH$_3$)$_2$CH·COOH	acid 2-metil-propionic	74,08	47	154,4		0.9460	1,3930	1,44					1.34	
(CH$_3$)$_2$CH–CH$_2$COOH	acid 3-metil-butiric	102.132	29	176,5		0.9308	1,4053	1,68						
(CH$_3$)$_3$C–COOH	acid 2.2-dimetil-propionic	102.132	35	163.7		0,9050[a]		0.89						
C$_4$H$_9$(C$_2$H$_5$)CH–COOH	acid 2-etil-hexilic	144.21		223÷225		0.900	1,4260							

a) la 50 °C; b) la 80 °C; c) la 60 °C; d) la 15 mm Hg;

Tabelul 4. **Caracteristici ale unor acizi organici.**

Denumirea acidului	Formula	Tipul acidului	M	Temperaturi °C: t_{top}	Temperaturi °C: t_f	d_4^{20}	n_D^{20}	$Ka \cdot 10^5$ (25 °C)	K disociere (apa 25 °C): $k_1 \cdot 10^5$	K disociere (apa 25 °C): $k_2 \cdot 10^5$
acetilen dicarboxilic	HOOCC≡CCOOH	alchinic dicarboxilic	114,06	179					1850	4.02
acrilic	CH$_2$=CH–COOH	alchenic monocarboxilic	72,06	12,1	140,9	1,0511	1,4224	5.6		
benzoic		aromatic monocarboxilic	122,05	122,4	249,2	1,2659	1,53974		6,339	
2-trans-butenoic	CH$_3$CH=CH–COOH	alifatic monocarboxilic nesaturat	86,05	71,4	184,7	0,964[b]	1,428[b]			

Scanned with OKEN Scanner

Denumirea acidului	Formula	Tipul acidului	M	Temperaturi °C		d_4^{20}	n_D^{20}	Ka·10⁵ (25 °C)	K disociere (apa 25 °C)	
				t_{top}	t_f				$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$
2-butinoic	$H_3C-C\equiv C-COOH$	alchinic. monocarboxilic	87,07	78	203	1.139	1.4315		222	
citric	$(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$	hidroxiacid. tricarboxilic	192,12	153,5		1.665	n_D^{15} 1.460	pKa 3.128 la 20 °C		
orto-ftalic	$C_6H_4(COOH)_2$	aromatic dicarboxilic	116,13	200	162,8				105	0.52
lactic	$CH_3-CH(OH)-COOH$	hidroxiacid. alifatic monocarboxilic	90,05	18	122[a]					
cis-maleic	HOOCCH=CHCOOH (cis)	alifatici. dicarboxilici nesaturați	116,07	139	160	1.590			1500	13
trans-maleic (fumaric)	HOOC·CH=CH·COOH		116.07	296,4		1.635				
metil acrilic	$CH_2=C(CH_3)-COOH$	alifatic. monocarboxilic nesaturat	86.05	16	160.5	1.0153	1.4314			
α-oleic	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	alifatic. monocarboxilic nesaturat	282.47	13.4	228[a]	0.8735	1.4582			
propiolic	$HC\equiv C-COOH$	alchinic. monocarboxilic		9	144	1.138	1.4306	1.440		
salicilic (acid 2 hidroxi-benzoic)	$HO-C_6H_4-COOH$	hidroxiacid. aromatic	138,12	159	211[e]				106	
tartric	$HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$	dihidroxiacid alifatic. dicarboxilic	150,09	170		1.7598			130	6.9
tereftalic		acid aromatic dicarboxilic	166.13	425	t_{sub} 300				29	3.5

a) la 15 °C; b) la 80 °C; c) la 15 mm Hg; d) la 100 mm Hg; e) la 20 mm Hg.

Scanned with OKEN Scanner

activitate termodinamică: mărime care se folosește în locul concentrațiilor pentru soluțiile reale și care permite să se determine potențialul chimic din relația: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, în care: R-constanta universală a gazelor; egală cu 8,314 Jmol^{-1}; T- temperatura K; μ_i, μ_i° - potențialul chimic în situația dată și în condiții standard.

• *Coeficientul de activitate al unei substanțe* (simbol "f"); mărime adimensională, care reprezintă raportul dintre activitatea substanței și concentrația sa analitică: $f = (a_s/x_s) = (a_s/c_m) = (a_s/c_s)$; în care: x_s, c_m, c_s reprezintă concentrațiile substanței în soluție. Coeficientul de activitate caracterizează soluția reală față de soluția ideală (la temperatură și presiune constantă). Activitatea absolută a substanței (simbol "λ_s" unitatea de concentrație a substanței) în soluție este numărul rezultat din relația: $\lambda_s = \exp\{\mu_s/(RT)\}$; în care: R-constanta universală a gazelor; T-temperatura K; μ_s - potențialul chimic al substanței.

acvifer, purtător de apă (care conține apă).

aditivi, substanțe care se introduc în mici proporții în unele produse în vederea îmbunătățirii unor proprietăți. În industria de prelucrare a hidrocarburilor se folosesc aditivi cu acțiune fizică (ex. depresanți), cu acțiune chimică (ex. antioxidanți), cu acțiune fizico-chimică și aditivi complecși. Principalii *aditivi* folosiți la aditivarea produselor petroliere:

• Pentru *benzine*: antidetonanți (efect de creștere a C.O.); antioxidanți; detergenți (pentru menținerea carburatoarelor curate și pentru menținerea consumului la un nivel optim)

• Pentru *petroluri*: pentru turboreactoare: antioxidanți; antistatici; dezactivanți; inhibitori de coroziune

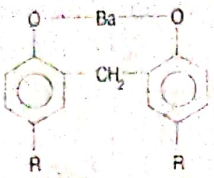
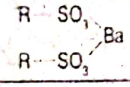
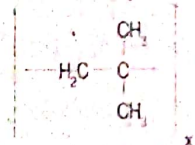
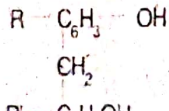
• Pentru *motorine*: pentru îmbunătățirea curgerii; pentru reducerea temperaturii de tulburare

• Pentru *combustibili industriali*: pentru catalizarea combustiei; pentru prevenirea depunerilor de V, Ni, Na; anticorozivi; ameliorarea stabilității la stocaj. În tabelul 5 sunt incluși unii aditivi și funcțiile acestora.

Tabelul 5. **Unii aditivi folosiți în industria de prelucrare a hidrocarburilor.**

Nr. crt.	Funcția aditivului	Denumirea, formula și unele proprietăți	Domenii de întrebuințare
1	AMELIORATORI DE INDICE DE VÂSCOZITATE	- Poliizobutilenă, polimetacrilat, copolimer lauril cetil-metacrilat, etc. M: 5000-50000	Aditivarea uleiurilor lubrifiante
2	ANTICOROZIVI ȘI ANTIOXIDANȚI	- N,N-disecundarbutil 1-4, fenilen diamină $[C_4H_9NH]_2C_6H_4$; t_{kp} 15 °C	Uleiuri lubrifiante, combustibili
		- N-izopropil, N-fenil, 1-4, fenilen diamină $C_6H_5NHC_6H_4NHC_3H_7$; t_{kp} 85 °C	Combustibili de motoare și rachete, cauciuc sintetic, elastomeri, polistiren
		- Hidroxidifenil amină $C_6H_5NHC_6H_4OH$; t_{kp} 74 °C	Benzine, uleiuri de turbine și transformator, elastomeri
		- N[1.3-dimetilbutil], N-fenil, 1-4, fenilen diamină $C_6H_5NH\text{-}C_6H_4NC_6H_{13}$; t_{kp} 50 °C	Combustibili de motoare și rachete, cauciucuri sintetice, elastomeri
		- N-fenil-2-naftil amină $C_{10}H_7NHC_6H_5$; t_{kp} 108 °C	Cauciuc sintetic, elastomeri, poliolefine
		- N-(4 hidroxifenil) $C_{10}H_7NHC_6H_4OH$; t_{kp} 135 °C	Elastomeri, polipropilenă
		2,2-metilen bis (6 terțiar butil 4 metil fenol) $[C_6H(OH)(C_4H_9)_2]_2CH_2$; t_{kp} 133 °C	Combustibili de motoare și de turboreactoare, uleiuri, cauciuc sintetic, elastomeri, poliolefine, mase plastice
		- 1 Naftol $C_{10}H_7OH$; t_{kp} 96 °C	Combustibili
3	ANTISPUMANȚI	Polixiloxani Poliviniltrietoxilan $[R_2SiO]_n$ $\nu_{la\ 25\ °C}$ până la 15000 cSt M: 325-8000	La uleiuri de turbine, uleiuri de angrenaje, la camerele de cocs din instalațiile de cocsare.
4	ANTISTATICI	ASA-3 - LAB. A : 532 Picosimensi/m - LAB. B : 444 Picosimensi/m	Combustibili de avioane
5	ANTIUZURA	ABS-2 bis-alchil benzil disulfid $(RC_6H_4\text{-}CH_2\text{-})_2S_2$ Conținut de sulf 22,7 %	În uleiuri lubrifiante

Scanned with OKEN Scanner

		bis (α-clormetil benzil sulfură) Conținut de sulf 11% Conținut de clor 22%	idem
6	DEPRESANȚI (distrug rețeaua cristalină a parafinei și solubilizează parafina)	Paragel: Dialchil naftalină în care: R = 25 C	În motorine și combustibili (pentru reducere t. congelare)
7	DETERGENȚI	Alchil fenolat de bariu condensat cu formaldehidă  R: alchil C_8	În uleiurile de motoare
8	DETERGENȚI-DISPERSANȚI	Alchil-aril sulfonat de bariu 	În uleiurile lubrifiante
9	DISPERSANȚI (antifouling)	Succinimidici (fără cenușă)  poli-izobutenă Conținut maxim de azot 1,7 % Bazicitatea: 10-14 mg KOH/g Vâsc. la 99 °C = 650 cst $t_{inf.\ m+i}$ = 193 °C	idem
10	EXTREMĂ PRESIUNE	Amestec de dialchil ditiofosfat, alchilaril sulfonat și cloroparafină	idem
11	POLIFUNCTIONALI	Produse de condensare ale alchil-fenolilor și a formaldehidei de tipul:  (Alchil-fenol; d_4^{20} = 0,9250; M: 220; t_{inf} în creuzet deschis = 115 °C; n_D^{20} = 1,5050; Produs de condensare cu grupă hidroxilică = 7,8 %; M = 400-500; d_4^{20} = 0,9567-0.9615 t_{congl} = + 19 °C n_D^{20} = 1,512-1,515)	

Procentul de aditivi folosit depinde de calitatea produsului ce se aditivează și de calitatea produsului aditivat. (De exemplu, în cazul uleiurilor marine de tip ELF - 45790 - se folosește 25% aditiv de tip Orogil).

adâncirea prelucrării țițeiului, v. prelucrare țiței.

adsorbant, substanță solidă cu suprafață extinsă, (prin prezența porilor), capabilă să rețină în pori și la suprafață, gaze, vapori sau lichide. Adsorbanții pot fi naturali și sintetici (ex.: alumină activată, attapulgit, cărbune activ, silicagel, site moleculare). Există o mare diversitate de adsorbanți folosiți ca desicanți (alumină activă, silicagel), pentru recuperarea hidrocarburilor C_3, din fluxurile de gaze bogate (cărbune activ), pentru tratarea uleiurilor, a parafinei și a petrolului (attapugit, sondafin), pentru purificarea gazelor de diferiți compuși poluanți și pentru separări de hidrocarburi (site moleculare). În tabelul 6 sunt date caracteristicile tipice ale unor adsorbanți.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6. Caracteristici tipice ale unor adsorbanți

Caracteristici	UM	Alumină activă	Silica gel	Cărbune activ	Site moleculare				
					3A	4A	5A	10X	13X
Cationi					K	Na	Ca	Ca	Na
Compoziție	% gr.								
Al_2O_3	% gr.	min 94							
Na_2O	% gr.	0.6	99,71						
SiO_2	% gr.	0.02	0,03						
Fe_2O_3	% gr.	0,04	0,09						
TiO_2	% gr.	0.01							
Masa volumică ρ_s	g/cm³	1	1,1	0,70	0,75	0,7	0,7	0,6	0.6
Densitate în vrac	g/cm³	0,77							
Volum pori	cm³/100g	35	37	60	28	28	28	35	35
Adsorbție % gr. la:	% gr.								
10% umiditate relativă	% gr.	8							
60% umiditate relativă	% gr.	22							
90% umiditate relativă	% gr.	35							
Pierderi prin abraziune	% gr.	max. 0,3							
Formă		sferic sau extrudat		pudre cristaline 0.6-5 μ și granule cilindrice 1,6 ÷ 3,2 mm					
Dimensiuni particule (prin sita Tyler)	mm	0,6-12	1-6	1-6					
Căldură specifică la 40 °C	kcal/kg °C	0,21	0,26	0,3	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Căldură specifică la 40 °C	kJ/kg °C	0,879	1,088	1,256	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Suprafață specifică	m²/g	290	700	20 ÷ 70	a cristalelor 700-800				
Diametrul efectiv al porilor	A				3	4,2	5	8	10

adsorbat, substanța (gazoasă, în stare de vapori sau lichid) reținută în porii unui adsorbant.
adsorber, recipient în care are loc un proces de adsorbție. În fig. 7. se prezintă un adsorber cu strat fix de sită moleculară.[4]

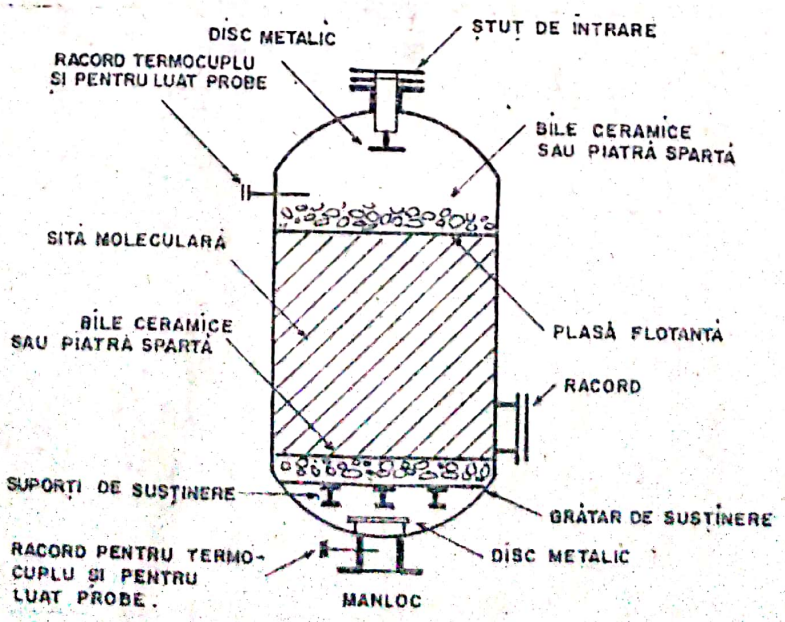


Fig. 7. Adsorber cu sită moleculară

Scanned with OKEN Scanner

adsorbție, proces în care are loc un transfer selectiv de masă din medii gazoase sau lichide, în porii adsorbantului, sub acțiunea forțelor moleculare ale acestuia (are loc o reducere a energiei libere a suprafeței adsorbantului). Echilibrul de adsorbție poate fi prezentat prin următoarea schemă:

Molecula în faza gazoasă + Centru liber pe adsorbant ⇌ Centru pe adsorbant ocupat

Concentrația moleculelor în gaze este proporțională cu presiunea "p", centrii liberi ai adsorbantului (a_i-a), în care: a_i - numărul total al centrilor, iar a - numărul centrilor ocupați. Rezultă că, constanta de echilibru: $K_{e.ad.} = p(a_i-a)/a$; din această relație se obține ecuația Langmuir: $a = a_i\frac{bp}{1+bp}$; sau $p = \frac{a}{b(a_i-a)}$, în care: b-coeficient de adsorbție egal cu $K_{e.ad}^{-1}$. În domeniul presiunilor mici: $bp << 1$ și $a = (a_i \cdot b)p$, care corespunde relației lui Henry; în care: $K_H = a_i \cdot b$. În domeniul presiunilor ridicate: $bp \geq 1$ și $a = a_i$; în aceste condiții adsorbția nu mai depinde de presiune. Constanta de echilibru b^{-1}, este în următoarea relație cu potențialul izobar standard al reacției: $\ln b = \Delta G°/RT = [(\Delta H°/RT) - (\Delta S°/R)]$; sau: $b = \exp\{[-\Delta S°/R](\Delta H°/RT)\}$ [48]. În funcție de modul în care are loc adsorbția există mai multe procese, printre care:

- procese de adsorbție în care adsorbantul este în strat fix (folosit pentru uscarea gazelor, pentru reținerea compușilor poluanți din fluxurile de gaze, pentru reținerea mercurului din gazele naturale, pentru separări de hidrocarburi etc).
- procesul P.S.A. (Pressure Swing Adsorbtion). Adsorbție prin alternanță de presiune - depresiune folosit pentru purificarea hidrogenului, (adsorbantul reținând H_2S, apa, CO_2), iar desorbția are loc prin coborârea presiunii.
- procese de adsorbție cu strat mobil de adsorbant, în care adsorbantul circulă de la vârful adsorberului spre bază, iar gazele ce sunt supuse separării circulă în sens contrar (ex. procesul de hipersorbție);
- procese de adsorbție - în care adsorbentul este în straturi fixe și cu ajutorul unor robinete automate cu mai multe căi se modifică succesiv: introducerea alimentării; introducerea desorbentului; scoaterea adsorbatului și respectiv a fluxului de rafinat, ceea ce reprezintă o simulare a mișcării adsorbantului (v. proces Molex, proces Parex-UOP).

Principalele variabile ale proceselor de adsorbție sunt: presiunea, temperatura, transferul de masă (viteza de difuzie prin stratul de adsorbant).

aducți, produși de asociere cristalizați, în care un component (de obicei cu catenă liniară normală) este înglobat în rețeaua cristalină a unui alt component (gazdă). Între cei doi componenți se stabilesc legături slabe de atracție. Componenții-gazdă, mai frecvent utilizați sunt: ureea, tioureea, hidrochinona, amidonul, celuloza, silicații naturali etc. De exemplu decanul $C_{12}H_{26}$ formează un aduct cu 8,3 molecule de uree. Aducții sunt stabili la temperatură normală, dar la dizolvare sau la topire se descompun, eliberând componenții, (Se mai numesc combinații de incluziune).

aer - compoziția aerului din atmosferă în %vol și % masă este dată în tabelul 7.

Tabelul 7. **Compoziția aerului uscat.**

Gazele componente	%vol.	% masă
N_2	78,09	75,50
O_2	20,95	23,10
Ar	0,932	1,286
CO_2	0,032	0,046
Ne	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
He	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
Kr	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
N_2O	$5 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
H_2	$5 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
O_3	$2 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$

(v-STAS-1253-73)

Scanned with OKEN Scanner

Din aerul din atmosferă pot fi separate: oxigenul, azotul și gazele nobile, prin procese criogenice, adsorbție și prin difuzie. În cazul metodelor criogenice, separarea se face prin rectificare la temperaturi de sub -150 °C. Presiunea la vârful coloanei este de 0,14 MPa, iar la baza coloanei 0,55 MPa. Există instalații de rectificare care lucrează la presiuni reduse, la care temperaturile sunt de -170 °C. În fig. 8 se prezintă schema de principiu a coloanei de rectificare (cu două secțiuni suprapuse) pentru separarea oxigenului și azotului.

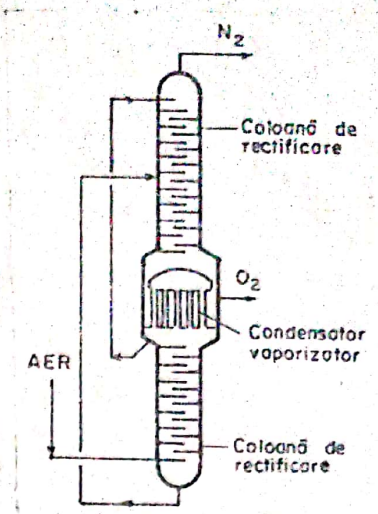


Fig. 8. Coloană de rectificare pentru separarea oxigenului și azotului din aer.

aerob -, anaerob -, (microorganisme). Aerobe se numesc microorganismele care se dezvoltă numai în prezența oxigenului. Anaerobe se numesc microorganismele care se dezvoltă în absența oxigenului.

aerosol, sistem format din particule dispersate într-un gaz. Dacă particulele dispersate sunt lichide, se obține ceață iar în cazul în care particulele sunt solide, rezultă fum.

afinitate chimică, capacitatea unor elemente de a reacționa cu altele. Afinitatea pentru electron este exprimată prin energia degajată, la acceptarea unui electron de către atomul unui element electronegativ pentru formarea unui ion negativ cu configurație de gaz rar. $X + e^- = X^-$

agent - compus individual sau amestecuri de mai mulți compuși care, introduși într-un sistem, generează anumite procese.

- **agent corosiv**, substanță sau particule care exercită o acțiune chimică sau electrochimică pe suprafața unui metal cu care vine în contact. (Ex. oxigenul, apa, diverse substanțe chimice).
- **agent frigorific**, substanță individuală, sau amestecuri de mai multe substanțe, care se folosesc pentru răcire (ex. apa, amestecurile refrigerente, freonii). În tabelul 8 sunt date proprietățile unor agenți frigorifici.

Tabelul 8. **Caracteristicile principalelor tipuri de freoni și a altor agenți frigorifici [5].**

Substanța	Formula chimică	M	t_f °C	t_{cr} °C	p_{cr}, bar	v_{cr}	$t_{solidif.}$	$K=C_p/C_v$
Amoniac	NH_3	17,03	-33,4	+132,9	112,3	4,13	-77,7	1,30
Dioxid de sulf	SO_2	64,06	-10,0	+157,1	77,6	1,92	-75,2	1,26
Freon 11	$CFCl_3$	137,39	+23,7	+198,0	44,6	1,80	-111,0	1,15
Freon 12	CF_2Cl_2	120,92	-29,8	+111,5	39,6	1,80	-155,0	1,14
Freon 13	CF_3Cl	104,47	-81,5	128,8	39,4	1,72	-180,0	
Freon 21	$CHFCl_2$	120,93	+8,9	+178,5	52,7		-135,0	1,16
Freon 22	CHF_2Cl	86,48	-40,8	+96,0	50,4	1,90	-160,0	1,20
Freon 23	CHF_3	70,02	-82,2				-163,0	
Freon 112	$C_2F_2Cl_4$	203,8						
Freon 113	$C_2F_3Cl_3$	187,37	+47,6	+214,1	39,8	1,73	-35,0	1,09
Freon 114	$C_2F_4Cl_2$	170,93	+4,1					
Freon 115	C_2F_5Cl	154,45	-38					
Freon 142	CH_3CF_2Cl	100,45						
Freon 143	CH_3CF_3	84,04	-47,3	+71,4	52,0		-111,3	
Bromură de etil	C_2H_5Br	108,98	+38,4	233	68,53		-119	
Bromura de metil	CH_3Br	94,95	+4,0	194			-92,5	
Metan	CH_4	16,04	-161,6	-82,0	47,3	6,17	-182,6	1,3
Etilena	C_2H_4	28,05	105,6	+9,4	51,4	4,63	-104,0	
Etan	C_2H_6	30,06	-88,6	+32,1	50,3	4,70	-182,3	1,25

Scanned with OKEN Scanner

Substanța	Formula chimică	M	t_f °C	t_{cr} °C	p_{cr} bar	v_{cr}	$t_{sublim.}$	$K=C_p/C_v$
Propilenă	C_3H_6	42,08	-47,0	+91,46	45,4			
Propan	C_3H_8	44,10	-42,2	+96,3	43,4		-187,1	1,1
Apă	H_2O	18,02	+100,0	+374,2	225,5	3,07	-1,0	

• **agent termic,** fluid care transferă căldura necesară unor substanțe care trebuie să fie încălzite la anumite temperaturi corespunzătoare unor procese tehnologice. Agenții termici trebuie să fie stabili pentru exploatare bună a aparaturii.

alcadiene, clasă de hidrocarburi aciclice nesaturate, cu două duble legături în moleculă (v. hidrocarburi, legături conjugate, cumulate și disjuncte).

alcali, denumire folosită pentru hidroxizii metalelor alcaline. Alcalii disociază în apă cu formare de ioni OH^- și respectiv: "aqua cationii" metalului, ceea ce conduce la o acțiune corosivă puternică, motiv pentru care au fost denumiți "alcalii caustici".

alcalin, termen folosit pentru substanțele care în soluție au un caracter bazic, respectiv pot servi la neutralizarea acizilor.

alcalinitate, bazicitatea unei soluții, exprimat prin concentrația ionilor OH^-.

alcani, hidrocarburi aciclice saturate (alifatice), cu formula generală C_nH_{2n+2}. Lanțul de atomi de carbon poate fi liniar (alcani normali) sau ramificat (izoalcani). În fig. 9 se prezintă schema sinoptică de obținerea a alcanilor și principalele direcții de valorificare (v.hidrocarburi).

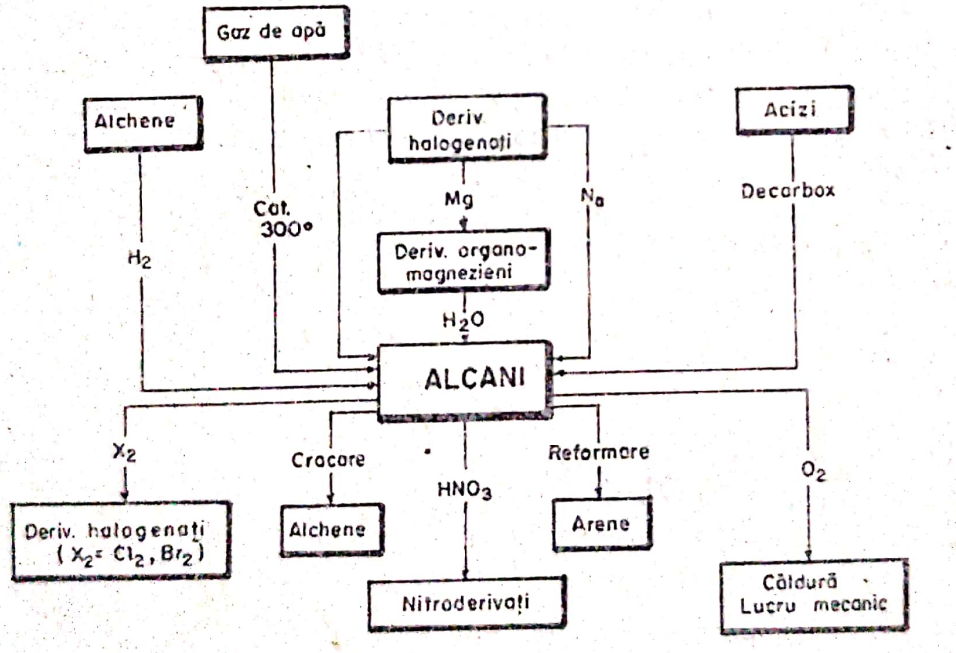
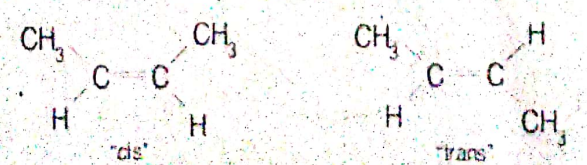


Fig. 9. Schema obțineni și a transformărilor chimice ale alcanilor [5]

alcanol amine, v. amine.

alchene, hidrocaruri aciclice nesaturate (alifatice) cu formula generală C_nH_{2n}. În structura lor, pe lângă legăturile C–C și CH, existente în structura alcanilor, apare și o legătură dublă de tip C=C. În lanțul atomilor de carbon, legătura dublă poate ocupa diferite poziții, generând izomeria de poziție. Prezența legăturii duble modifică simetria celor doi atomi de carabon și determină apariția stereoizomeriei geometrice de tip "*cis-trans*".



Alchenele sunt foarte reactive din punct de vedere chimic.

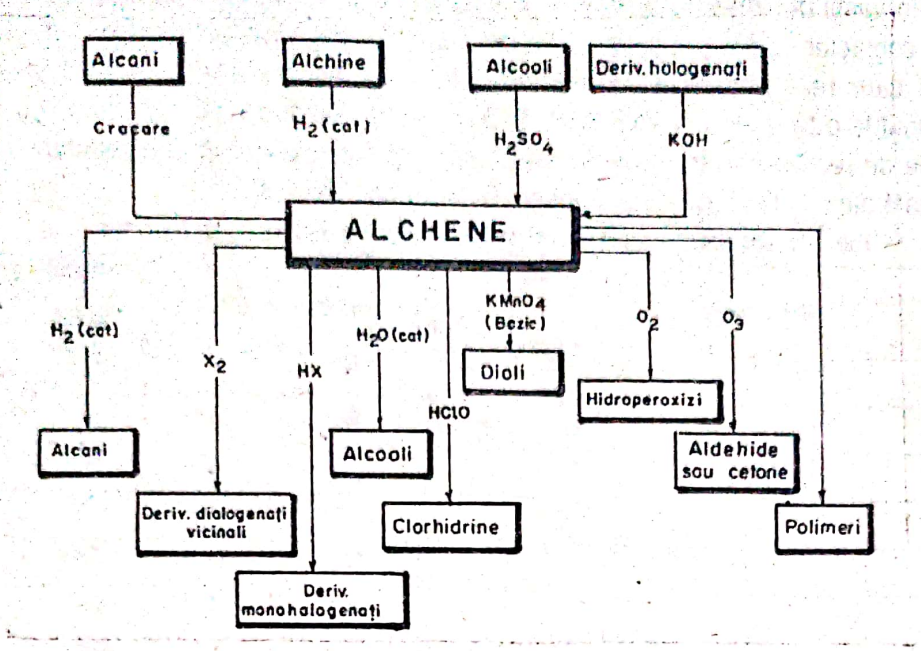


Fig. 10. Schema obținerii și a transformărilor chimice ale alchenelor.

alchil, radical hidrocarbonat, aciclic, saturat, monovalent, cu formula generală C_nH_{2n-1}.

alchilare, introducerea unei grupe alchil în molecula unui compus organic. Există diferite procese de alchilare, printre care cele mai des întâlnite în industria de prelucrare a hidrocarburilor, sunt:

- **alchilarea olefinelor cu izoparafine** (pentru fabricarea benzinelor superioare).
- **alchilarea benzenului cu olefine**, C_2, C_3, în vederea producerii de alchil benzeni (pentru fabricarea etil-benzenului și a izopropil benzenului).
- **alchilarea benzenului cu hidrocarburi aciclice nesaturate lineare** (α olefine) C_{10}–C_{14}, (pentru producerea detergenților biodegradabili).
- **alchilarea olefinelor cu izoparafine.** În profilul rafinăriilor moderne există instalații pentru alchilarea olefinelor C_3, C_4, C_5, cu izobutan, corespunzător reacției tipice dintre butene și izobutan: $i\,C_4H_{10} + C_4H_8 \rightarrow i\,C_8H_{18}$, cu obținere de izooctan.

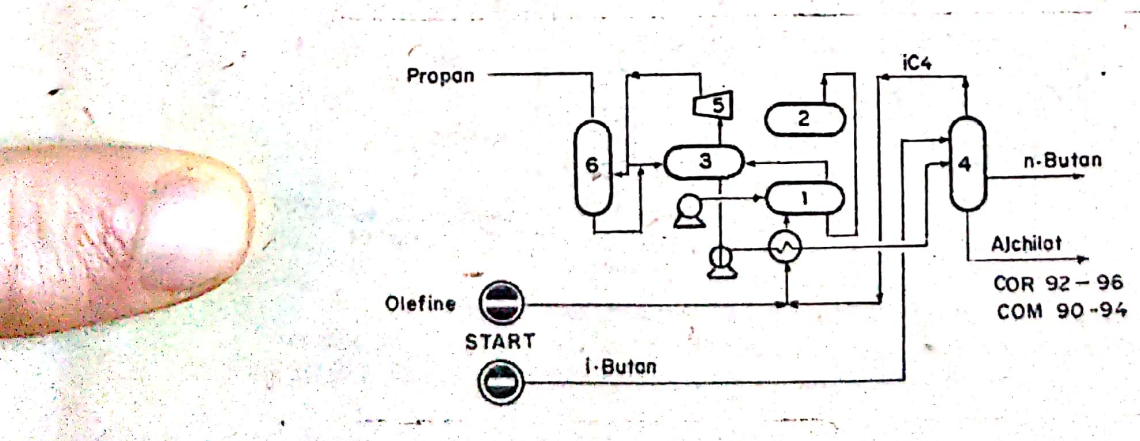


Fig. 11. Schema de flux a procesului Stratco, de alchilare catatitică a olefinelor cu izobutanul.
Legendă: 1. vas de contact; 2. decantor; 3. evaporator; 4. coloană de deizobutanizare;
5. compresor pentru agentul de refrigerare; 6. coloană de depropanizare

Dintre procesele industralizate de alchilare a olefinelor cu izoparafine enumerăm: procesele care folosesc catalizator H_2SO_4 concentrat (Stratco și Exxon) și procesele în care se folosește HF (UOP și Phillips). În cazul procesului Stratco (Fig. 11) condițiile de operare sunt: temperatura 10 °C, viteza volumară a olefinelor 0,3 h^{-1}, raport molar izobutan: olefine 7:9. Materia primă (formată din propilenă, butilene și amilene) înainte de a întâlni

Scanned with OKEN Scanner

H_2SO_4 se introduce în vasul de contact (1) împreună cu izobutanul, în care se recirculă fluxul bogat de H_2SO_4. Conținutul lichid din contactor este recirculat cu o viteză mare și într-o cantitate extrem de mare, de la interfața dintre hidrocarburile care reacționează și catalizatorul din vasul separator (2), întregul volum de lichid din contactor este menținut la o temperatură constantă, în limita unei variații de 0,6 °C, între două puncte din masa de reacție. Produsele de reacție trec în vasul de evaporare (3) și în coloana de deizobutanizare (4). Secția de refrigerare este formată din compresorul (5) și coloana de depropanizare (6).

Tabelul 9. **Compoziția reală a alchilatului obținut din olefine C_3, C_4 & C_5, %gr**

COMPONENȚI	Propilenă	Butilene	Alchilat amilenic	
			Real	$C_5^=$
izo-pentan	3,1	4,0	8,2	36,0
normal pentan	0,0	0,0	0,0	3,8
C_6	3,8	4,0	4,2	2,7
C_7	71,3	3,9	2,2	1,4
C_8	10,8	77,5	83,2	21,8
C_9	3,1	2,6	85,1	23,1
C_{10}	7,9	8,0	97,1	11,2
Cifră octanică, metoda F_1	89,6	95,3	90,2	91,2
Cifră octanică, metoda F_2	87,6	92,0	87,8	87,4
Consum de acid H_2SO_4 de concentrație 98,5 % gr/kg/l de alchilat	0.153	0,045	0,14	0,103

În cazul procesului sub licență Exxon (fig. 12) amestecul de olefine și izobutan se introduce împreună cu acidul sulfuric într-un reactor refrigerat prevăzut cu sistem de amestecare (1), realizându-se un contact intim între reactanți și catalizator. Căldura degajată se preia cu sistemul de refrigerare. Pentru ca hidrocarburile să nu se vaporizeze, în reactor se menține o temperatură de 4-5 °C.

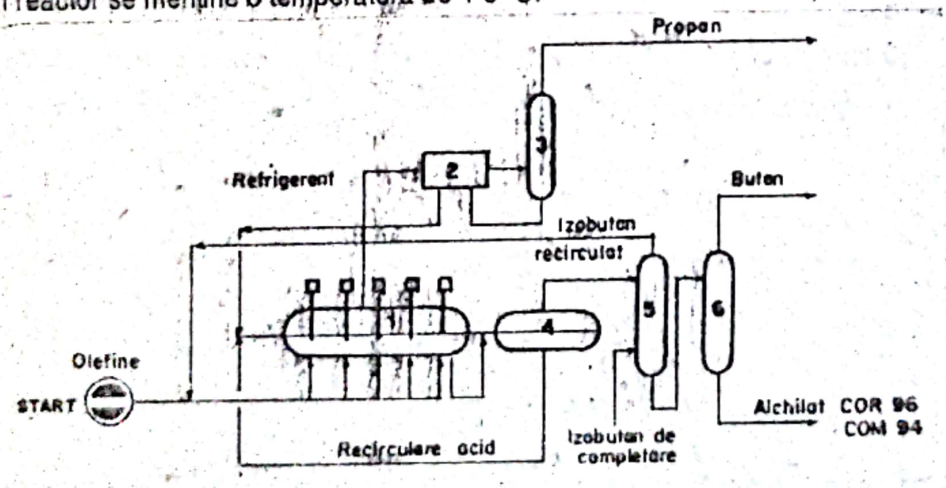


Fig 12. Schema de flux a procesului Exxon

Legendă: 1. reactor refrigerat; 2. compresor pentru agentul de refrigerare; 3. coloană de depropanizare; 4. vas decantor pentru separarea H_2SO_4 de hidrocarburi; 5. coloană de deizobutanizare; 6. coloană de debutanizare

Coloana de depropanare (3), asigură îndepărtarea propanului din fluxul de alimentare. Din reactor produsul este dirijat în vasul separator (4), în care se separă hidrocarburile, iar acidul separat este recirculat în alimentarea reactorului. Hidrocarburile sunt dirijate în coloana de deizobutanizare (5), de unde izobutanul este recirculat în alimentare. Produsul de la baza coloanei de deizobutanizare este trimis în coloana de debutanizare (6), din care se obține alchilatul cu un final de fierbere sub 204 °C. În cazul proceselor de alchilare care folosesc catalizatori de H_2SO_4 de concentrații 96-100%, temperatura de operare este cuprinsă între 0 °C-10 °C, presiunea între 0,3-1,2 MPa, raportul de catalizator: hidrocarbură ~1:1; viteza volumară a materiei prime ~ 0,3 h^{-1}; timpul de contact 20-30 min. Consumul de H_2SO_4 = 60-100 kg/tona de alchilat. În cazul proceselor de alchilare UOP și

Phillips Petroleum Co se folosește drept catalizator acidul fluorhidric. În procesul UOP (fig. 13), olefinele se amestecă cu izobutanul și în reactorul (1), se realizează un contact intim cu acidul fluorhidric.

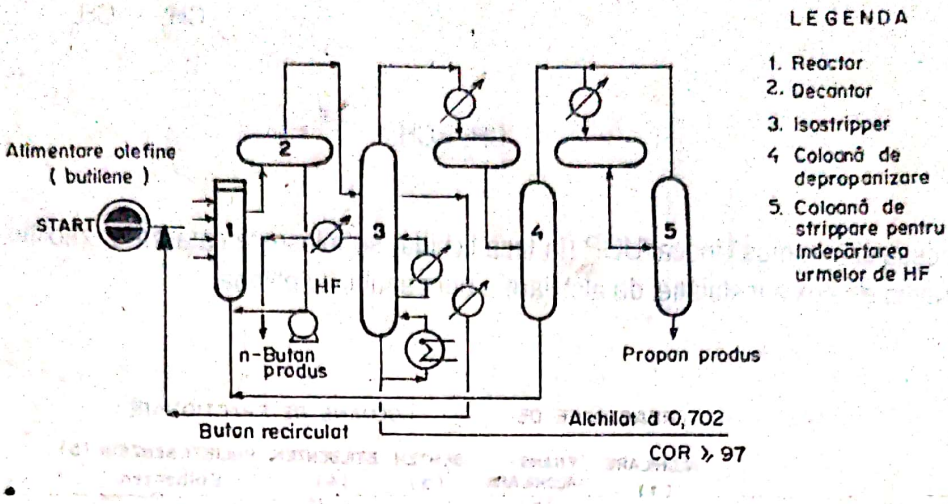


Fig. 13. Schema de flux a procesului UOP.

Amestecul de alchilat și acid este dirijat în separator (2), după care acidul decantat se recirculă în reactor. În continuare alchilatul este purificat de componentele ușoare în coloana isostriper. În cazul procesului Phillips (fig. 14), amestecul de olefine-izobutan se introduce într-un aparat combinat: reactor-decantor (1) - care funcționează pe principiul separării gravitaționale. Pentru a realiza o bună circulație a HF, acesta este trecut printr-un răcitor, înainte de a veni în contact cu hidrocarburile fin dispersate în conducta de reacție.

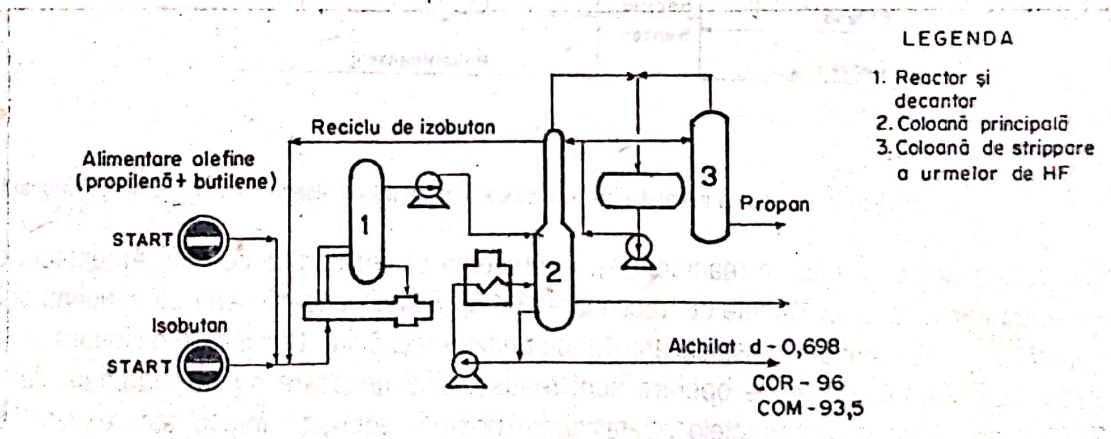


Fig. 14. Schema de flux a procesului Phillips Petroleum Co.

Hidrocarburile din separator alimentează coloana principală (2), în care se realizează separarea alchilatului de restul de hidrocarburi. Urmele de acid fluorhidric sunt recuperate din fluxul de propan în striperul de HF (3). Temperatura de operare, în cazul proceselor de alchilare care folosesc drept catalizator acidul fluorhidric este de 25-30 °C, consumul de acid fluorhidric este de 1 kg pe tona de alchilat. În tabelul 10 se dau unele date comparative pentru procesele de alchilare ale olefinelor cu izoparafine.

Tabelul 10. **Consumuri și investiție specifică pentru procese de alchilare de olefine cu izoparafine.**

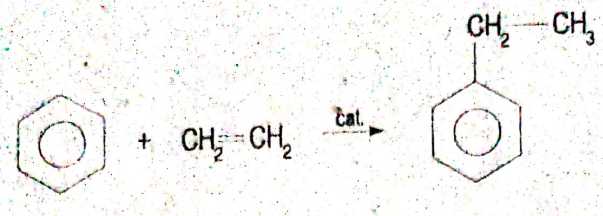
	Stradco	Exxson	UOP	Phillips
Consumuri la 1 mc de olefine i C_4 mc/mc		1,17	1,139	1,175
kWh/mc alchilat	84,9	62,9		
Abur j.p. kg/mc alchilat	513,5	513,5		
Inv. specif. dolari/mc/zi	22000 (bază instalație cu cap. de 525000 t/an)			

Se obține: 1,78 mc alchilat la 1 mc de olefine. Alchilatul distilă: 10% la 77-84 °C; 90% distilă la 113-122 °C;

alchilare

presiune de vapori 310-362 mmHg .

- **alchilarea benzenului cu etilena**, pentru producerea etil-benzenului conform reacției:



În cazul procesului Lummus/Unocal/UOP (în fază lichidă) se folosește catalizator zeolitic, în strat fix. În fig. 15 se prezintă schema de flux a instalației de alchilare a benzenului cu etilena.

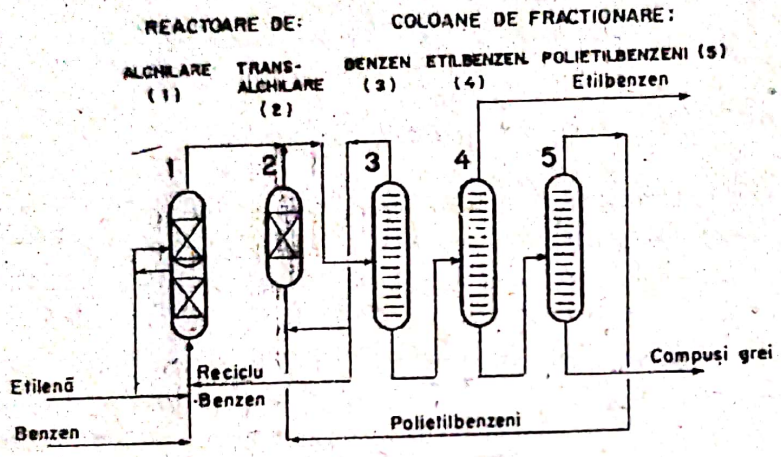


Fig., 15. Schema de flux a instalației de alchilare a benzenului cu etilena (Licență Lummus/Unocal/UOP).

Alchilarea benzenului are loc în reactorul (1), în prezența catalizatorului zeolitic. Amestecul de alchil benzeni și benzen este fracționat în coloanele de fracționare (3,4,5). Polietilbenzenii separați în ultima coloană (5), se supun transalchilării în reactorul de transalchilare (2), cu benzen recirculat. Ciclul de funcționare al reactoarelor poate fi de 12-24 luni. Temperaturile de operare sunt reduse, fiind necesare numai materiale din oțel carbon pentru confecționarea utilajelor și conductelor. Catalizatorul poate fi regenerat "în-situ" sau "ex-situ". Etilbenzenul produs are o puritate de 99,8% corespunzând pentru alimentarea instalațiilor de fabricare a stirenului. Randamentul global este de 99%. Consumurile specifice pentru producerea unei tone de etil-benzen sunt: etilenă 267 kg, benzen 743 kg, energie electrică 21,2 kWh, apă de răcire 12,9 m^3, agent termic $3,76 \cdot 10^6$ kJ. Producția de abur 2,5 tone; costul catalizatorului și a chimicalelor 1,5 $/tona de etil-benzen.

- **alchilarea benzenului cu olefine** C_{10}–C_{14} pentru producerea de alchilbenzeni liniari (LAB). Pentru alchilarea benzenului este necesară în primul rând dehidrogenarea normal parafinelor în olefine liniare. În cazul procesului sub licență UOP (Fig. 16) dehidrogenarea are loc în reactorul Pacol (1), transformând normal parafinele în olefine liniare. Efluentul din reactor intră în separatorul (2), de separare a fazelor, gaz și lichid. Diolefinele formate, prezente în faza lichidă din separatorul 2, sunt transformate în mono-olefine în reactorul "de Fine", din reactor (3), efluentul intră în striperul (4), pentru separarea componenților ușori. Amestecul de olefine și parafine intră în reactorul de alchilare Detal (5), reactor cu strat fix de catalizator. Efluentul este dirijat la secția de fracționare în care benzenul nereacționat este separat (6) și recirculat la reactor, iar parafinele nereacționate din coloana (7) sunt recirculate în secția Pacol. În coloana de refracționare (8) se separă porodusul LAB de achilatul greu, de la baza coloanei. Pentru 100 părți greutate LAB sunt necesare 81 părți de olefine liniare și 34 părți de benzen (la alimentarea instalației). Produsul LAB se sulfonează 99% și are un indice de Brom sub 10. Consumurile tipice de utilități pe tona de LAB sunt: 295 kWh; combustibil $19,25 \cdot 10^6$ kJ, apă de răcire 7 m^3. Investiția specifică, în limita

platformei tehnologice 585 $/tonă, an (capacitatea pentru care este calculată investiția 80.000 t/an).

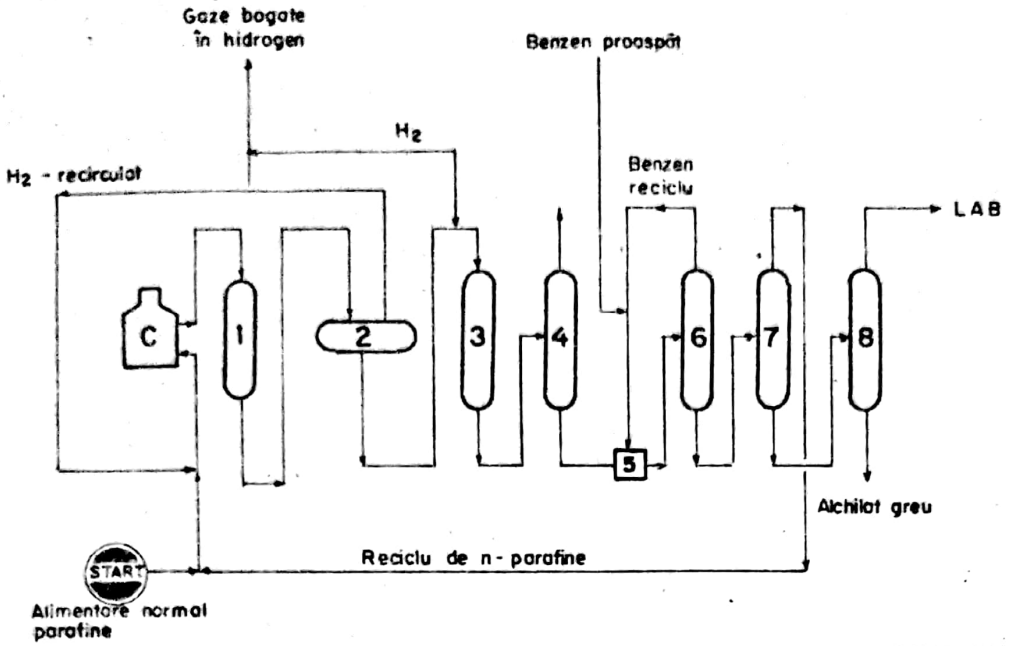


Fig. 16. Schema de flux a instalației de alchilare a benzenului cu hidrocarburi liniare C_{10}-C_{14} pentru producerea LAB-ului (licență U.O.P).

alchine, hidrocarburi aciclice nesaturate (alifatice) cu formula generală C_nH_{2n-2}. În structura lor, în afară de legăturile simple, de tip C–C și C–H apare și o legătură triplă de tipul C≡C.

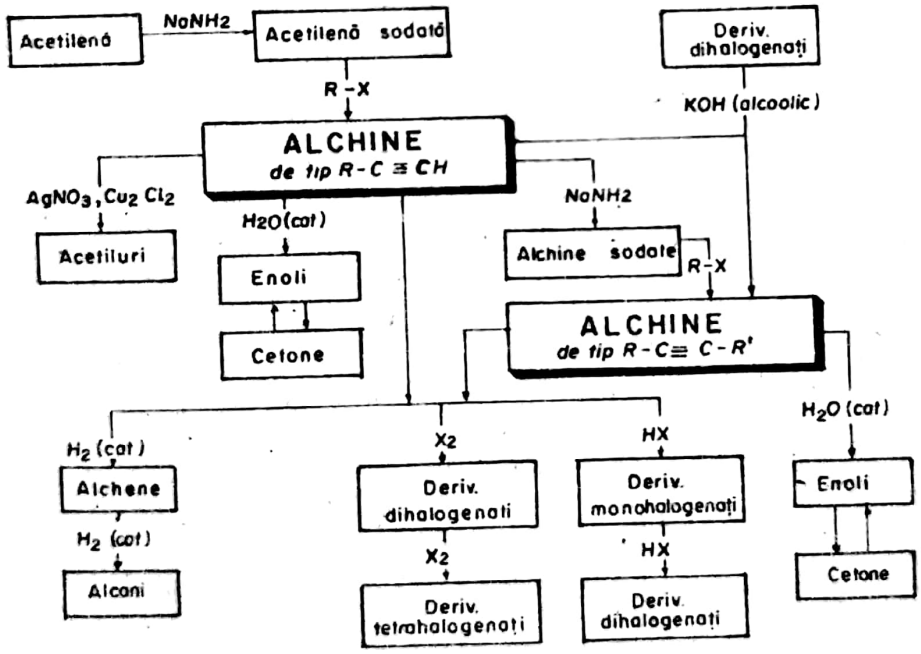


Fig. 17. Schema obținerii și a transformărilor chimice ale alchinelor [5].

Prezența triplei legături generează izomeri de poziție.

alcooli, R–OH, clasă de compuși organici care conțin în molecula lor una sau mai multe grupări hidroxil –OH legate de un radical hidrocarbonat oarecare, cu excepția cazurilor când gruparea –OH este legată de un atom de carbon închis într-o dublă legătură sau care face parte dintr-un ciclu aromatic. Denumirea lor se poate forma din numele hidrocarburii de la care derivă, plus sufixul "ol", sau din numele radicalului hidrocarbonat plus sufixul "ic". Unii dintre ei au și denumiri tehnice, larg utilizate. Alcoolii se pot clasifica: a) după natura radicalului hidrocarbonat: în saturați, nesaturați și aromatici; b) după numărul de grupări –OH, în: monoli (monohidroxilici),

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11. **Alcoolii cu principalele proprietăți.**

Denumirea alcoolului	Formula	M	CMA	Temperaturi °C		d_4 (°C) g/cm³	n_D^{20}	γ (20 °C) mN/m	Vâscozit. η MPa.S	Temp. de autoaprindere °C	Alte proprietăți
				t_i	t_f						
Metanol (metilic)	CH_3–OH	32,04	5 mg/m³	-93,9	64,509	$0,7914^{20}$	$1,3286^{20}$	22,55	0,584	464	MON:88; RON:106
Etanol (etilic)	CH_3–CH_2–OH	46,12	100 mg/m³	-114,1	78,32	$0,7935^{15}$	$1,3611^{20}$		1,221 cP (20 °C)	t_{ex} 426	(COR + COM)/2 = 115
Propanol (propilic)	CH_3–CH_2–CH_2OH	60,09		-127	97,2	$0,8044^{20}$	$1,3854^{20}$		2,29 cP (20 °C)	t_{ex} 32,3	
n-butanol (n-butilic)	$CH_3(CH_2)_3OH$	74,12	100 cm³/m³	-89,3 crist	117,4	$0,8099^{20}$	$1,39946^{15}$	24,6	33,79	345	
izo-butanol (izo-butilic)	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	74,12		-108	108,1	$0,8027^{20}$	$1,397^{20}$	$20,4^{20}$	47,03	390	
sec-butilic	$C_2H_5CH(OH)CH_3$	74,12		-114,7	99,5	$0,8060^{20}$	$1,3949^{20}$	42,1	23,5 (10 °C)		
terț-butilic	$(CH_3)_3COH$	74,12		-25,5	82,55	$0,7804^{25}$	$1,3954^{20}$	20,7	33,16 (30 °C)	480	
Pentanol-(1) n-amilic	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	88,15		-78,5	95,80	$0,8144^{20}$	$1,4099^{20}$		3,31 (25 °C)	300	
sec-amilic	$CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH_3$	88,15		-91,7	97	$0,8090^{20}$	$1,4053^{20}$			340	
Pentanol-(3) (dietil-carbinol)	$(CH_3CH_2)_2CHOH$	88,15			115,6	$0,8218^{20}$	$1,4098^{20}$		4,12 (25 °C)	360	
2-metil-1-butanol	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	88,15		< -70	128	$0,8160^{20}$	$1,4097^{20}$		$5,09^{20}$		
3-metil-1-butanol	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2OH$	88,15		-117,2	131,4	$0,8120^{20}$	$1,4078^{20}$		3,86 (23,8 °C)	340	
2-metil-2-butanol (terț-amilic)	$CH_3CH_2C(OH)(CH_3)_2$	88,15		-11,9	101,8	$0,8090^{20}$	$1,4052^{20}$		3,79 (25 °C)	435	
hexanol (hexilic)	$C_6H_{13}OH$	102,17		-47,4	151,7	$0,8217^{20}$	$1,41816^{20}$	26,3			se cunosc 17 izomeri
heptanol (heptilic)	$C_7H_{15}OH$	116,21		-32,8	176,3	$0,8240^{20}$	$1,4235^{20}$	26,9			
1-octanol	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	130,23		-16,7	194,45	$0,8273^{20}$	$1,4295^{20}$		8,4	178; t_{ex} 81	
2-octanol	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3$	130,23		-31,6	180	$0,8205^{20}$	$1,4238^{20}$		8,2		

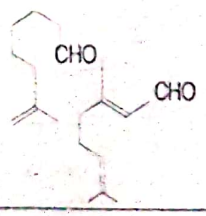
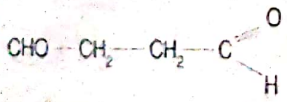
Scanned with OKEN Scanner

2-etil hexanol	$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH$	130.23		-70	184	0.8340^{20}	$1,413^{20}$		9.8		
3.5 dimetil-1-hexanol	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)(CH_2)_2OH$	130.23			182.5	$0,8297^{20}$	1.425^{20}				
2.2.4 trimetil-1-pentanol	$CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CH_2OH$	130.23		-70	168	0.839^{20}	1.43^{20}			150	
izo-octanol	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	130.23		-16.3	195.2	0.827^{20}	1.4304^{20}			185	
nonanol-1-(prim-n-nonilic)	$C_9H_{19}OH$	144,25		-5,0	213.5	0.827^{20}	$1,43325^{20}$	28,3			
decanol-1-(n-decilic)	$C_{10}H_{21}OH$	158.28		6,0	231	0.826^{20}	$1,4366^{20}$	28.8			
undecanol-1-(undecilic)	$C_{11}H_{23}OH$	172.30		14.0	247,8	0.8252^{20}	1.43918^{20}				
Dodecanol-1-(n-dodecilic)	$C_{12}H_{25}OH$	186.33		22,5	263.5	$0,8268^{40}$	1.4282^{60}	$27,1^{30}$			
Tridecanol-1-(n-tridecilic)	$C_{13}H_{27}OH$	200.35		30.5	278	0.8147^{30}	$1,4351^{50}$				
Tetradecanol-1-(n-tetradecilic)	$C_{14}H_{29}OH$	214,38		39.0	293	0.8227^{40}	$1,4358^{50}$	23.0^{30}			
Pentadecanol-1-(n-pentadecilic)	$C_{15}H_{31}OH$	228.41		45.0	307.9	$0,8173^{50}$	$1,4408^{50}$				
Hexadecanol (cetilic)	$C_{16}H_{33}OH$	242.44		48,5	322,3	$0,8180^{50}$	$1,4283^{70}$	24.6^{30}			
Heptadecanol (heptadecilic)	$C_{17}H_{35}OH$	256.46		54,0	336,4	$0,819^{60}$	$1,4392^{60}$				
Octadecanol (octadecilic)	$C_{18}H_{37}OH$	270,51		58,5	349,5	$0,8197^{60}$	$1,439^{60}$	$25,6^{30}$			
Nonanol-(1) (prim-n-nonilic)	$C_{19}H_{39}OH$	284,54		62,5	299 (100 mm Hg)	$0,8366^{20}$	1.425^{20}				
Ecosanol-(1) (arachic)	$C_{20}H_{41}OH$	298,56		65,3	220 (2 mm Hg)	$0,8373^{20}$	$1,4531^{20}$				
Vinilic	$CH_2=CH-OH$	44,05									

Tabelul 12. **Caracteristicile unor aldehide.**

Denumirea	Formula	M	d_4^{20}	topire	fierbere	n_D^t	Alte proprietăți
Metanal (aldehidă formică)	HCHO	30	0,815	-92	-21		
Etanal (~acetică. acetaldehidă)	CH_3CHO	44,05	0,778	-123,5	20,16	1,33113	căldură de vaporizare 137 kcal/kg; căldură de topire 176 kcal/kg; η 0,02456 M.Pa.s. (15 °C)
Propanal (~propionică)	CH_3CH_2CHO	58,1	0,807	-80	49	$1,3646^{19}$	
Butanal (n-butirică)	$CH_3CH_2CH_2CHO$	72,1	0,817	-97	75	$1,375^{25}$	
izo-butiraldehidă	$(CH_3)_2CHCHO$	72,1	0,794	-65,9	64	$1,37326^{19}$	

Scanned with OKEN Scanner

Pentanal (n-valerianică)	$CH_3(CH_2)_3CHO$	86,13	0,81	-91,5	103,4		
izo-valerianică	$(CH_3)_2CHCH_2CHO$	86,13	0,803	-51	92,5		
Hexanal (n-caprionică)	$CH_3(CH_2)_4CHO$	100,298	0,815		131		
Heptanal (oenantol)	$CH_3(CH_2)_5CHO$	114,47	0,817	-43	155		
Octanal (n-caprilica)	$CH_3(CH_2)_6CHO$	128,64	0,821		167		
Nonanal (Pelargonică)	$CH_3(CH_2)_7CHO$	142,81	0,827		185	$1,4212^{19}$	
Decanal (Caprinică)	$CH_3(CH_2)_8CHO$	156,26	$0,8361^{15}$		208,9	$1,42977^{15}$	
Dodecanal (Lauricâ)	$CH_3(CH_2)_{10}CHO$	184,60	$0,8352^{15}$	44,5	185/100 mm Hg		
Octadecanal (Stearică)	$CH_3(CH_2)_{16}CHO$	268,49		38	261/100 mm Hg		
Buten-(2)-al-(1) (Crotonică)	$CH_3CH=CHCHO$	70,09	0,848	76,5	102,1	1,42977	
Propenal (aldehidă acrilică, acroleină)	$CH_2=CHCHO$	56,06	0,841	-87,7	51,9÷52,7	$n_D^{19,3}$ 1,4022	concentr toxică 0,5 cm^3/m^3 irită puternic ochii și mucoasele
Propargilică	$HC\equiv C-CHO$	54,19			59÷61		
Benzaldehidă	C_6H_5CHO	106,05	1,0504	-26	179,5	$n_D^{17,6}$ 1,5463	
p-tolualdehidă	$p-CH_3C_6H_4CHO$	120,15	1,016		204		
Cumaldehidă	$p-(CH_3)_2CHC_6H_4CHO$	148,20	0,978		235		
Citral		274,388	0,8868		228	$1,48945^{17}$	
Succinică (Dialdehidă)		86,08	1,069		169-170	$1,42617^{18}$	

Scanned with OKEN Scanner

dioli, trioli, etc; c) după natura atomului de carbon de care este legată gruparea "–OH", în: primari, secundari și tertiari. Posibilitatea grupării –OH de a se lega în moleculă, de diferiți atomi de carbon generează izomeri de poziție. Alcoolii sunt substanțe lichide, până la C_{11} sau solide peste C_{12}. În fig. 18 este dată schema de obținere și de transformare a alcoolilor.

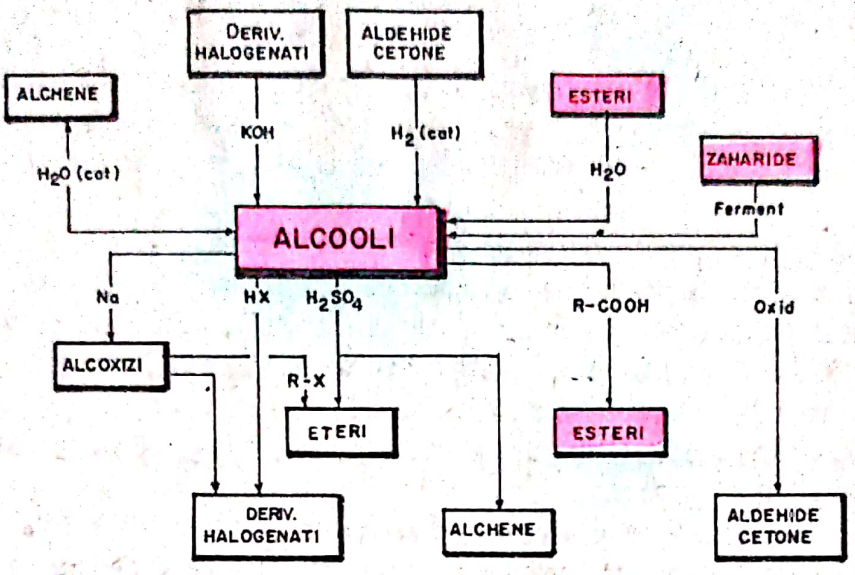


Fig. 18. Schema obținerii și a transformărilor chimice ale alcoolilor.

În tabelul 11 este dată o serie de alcooli cu principalele proprietăți.

aldehide, R–CHO, clasă de compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupări carbonil >C=O, legate de un radical hidrocarbonat oarecare și de un atom de hidrogen.

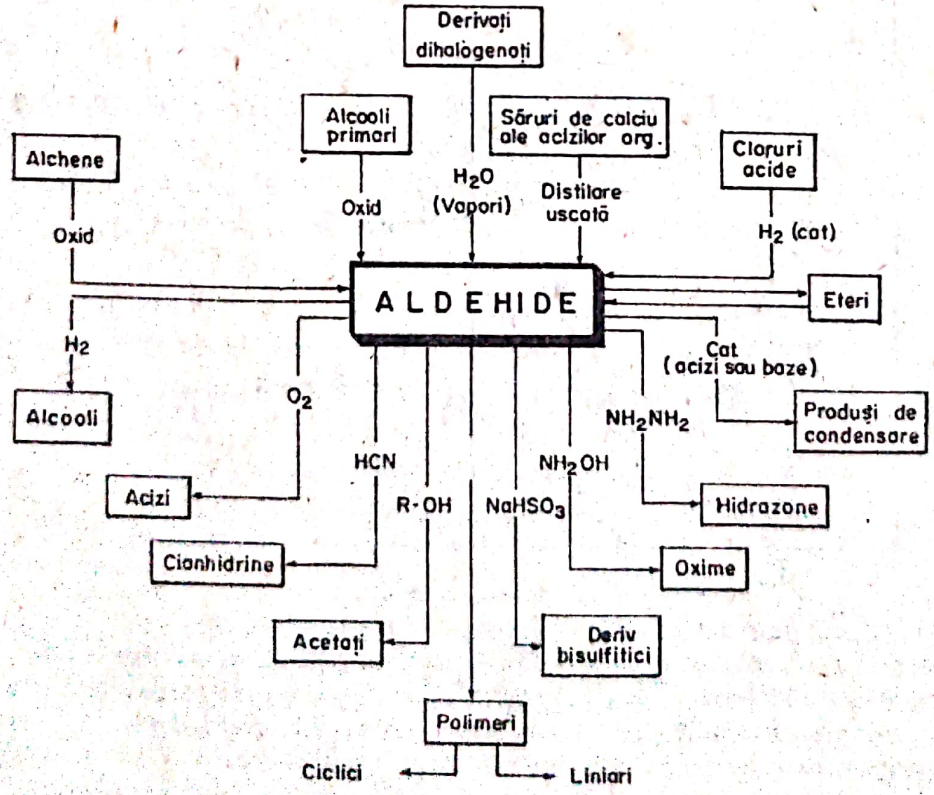


Fig. 19. Schema obținerii și a transformărilor chimice ale aldehidelor [5].

În fig. 19 este prezentată schema de obținere a aldehidelor și direcțiile de chimizare ale acestora. În tabelul 12 sunt date caracteristicile unor aldehide.

Scanned with OKEN Scanner

alene, hidrocarburi aciclice nesaturate cu două duble legături cumulate, cu formula generală: C_nH_{2n-2}

$R–CH=C=CH_2$ — Alene monosubstituite (Sistem marginal)

$R–CH=C=CH–R$ — Alene disubstituite (Sistem interior)

alfa olefine, olefine cu duble legături între carbonii 1 și 2 ca de exemplu:

$CH_3–CH_2–CH=CH_2$ (1-butenă)

$CH_3–CH_2–(CH_2–CH_2)_n–CH=CH_2$

Principalele direcții de întrebuințare a alfa olefinelor: $C_4 \div C_8$ polimeri și comonomeri în producerea polietilenei; $C_6–C_8$ acizi grași inferiori și merceptani; $C_6–C_{10}$ alcooli, plastifianți; $C_{10}–C_{12}$ aditivi, lubrifianți sintetici, oxizi și amine detergente; $C_{16}–C_{18}$ substanțe tensioactive și aditivi pentru uleiuri; $C_{20}–C_{30+}$ chimicale pentru extracția petrolului și înlocuitori de parafină.

alil, $CH_2=CH–CH_2–$, radical hidrocarbonat, monovalent, derivat de la propenă.

alumină, Al_2O_3, oxid de aluminiu. Are proprietatea de adsorbție (v. adsorbant). Se folosește drept suport pentru catalizatori, pentru fabricarea bilelor ceramice în care conținutul de: $Al_2O_3 + SiO_2$ este de min. 90%, cu SiO_2 - max. 80% și cu conținut de Fe_2O_3 de max. 1%. Constituie materia primă pentru fabricarea aluminiului. În stare naturală se găsește sub formă de corindon și hidratată, ca bauxită.

alumină activă, oxid de aluminiu activat, cu următoarea compoziție tipică (%gr) Al_2O_3 min. 94; Na_2O = 0,6; SiO_2 = 0,02; Fe_2O_3 = 0,04; TiO_2 = 0,01.

alumosilicați, grupă de silicați naturali și sintetici, care conțin anioni de "Al" și "Si" și cationi de Na^+; K^+; Mg^{+2}; Ca^{2+} mai rar Ba^{2+} și Li^+. Se folosesc ca adsorbanți pentru uscare, separare gaze, dedurizare apă, suporți pentru catalizatori și catalizatori (v. zeoliți).

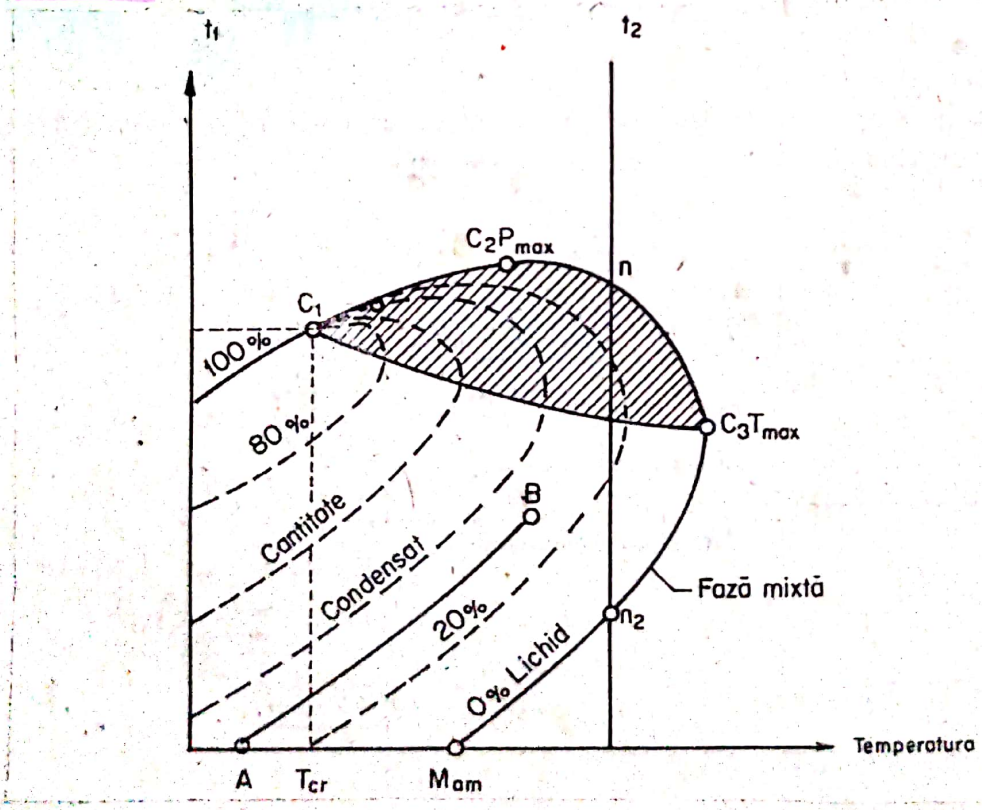


Fig. 20. Diagrama presiune-temperatură pentru amestecuri solubile.

Legendă: A-B, variația presiunii de vapori cu temperatura pentru o anumită substanță. Curba se termină cu punctul critic; L, C_1, C_2, C_3, M_{am} - curba de variație a presiunii de vapori cu temperatura pentru amestecul a doi componenți reciproc solubili; C_1 - punctul critic al amestecului, căruia îi corespund temp. critică "$T_{cr.am}$" și presiunea critică "$P_{cr.am}$". La temperatura "t_2" deasupra punctului "n" avem vapori. În acest punct izoterma intersectează curba de condensație C_1, C_2, C_3, M; n-n_1, reprezintă domeniul condensării, iar "n_1" este punctul condensării maxime; prin reducerea presiunii din n, spre n_2 are loc vaporizarea și în punctul "n_2" întregul condensat se vaporizează. Zona haşurată reprezintă zona care se află deasupra punctului critic în care se produce condensarea inversă și vaporizarea (retrogradă).

amestec, sistem format din două sau mai multe substanțe gazoase, lichide sau solide. Fiecare substanță

componentă a unui amestec își păstrează proprietățile caracteristice și poate fi separată de celelalte prin diverse metode fizice sau mecanice. În fig. 20 se prezintă diagrama presiune-temperatură pentru amestecuri solubile. Pentru omogenizarea amestecurilor lichide se folosesc amestecătoare mecanice. Raportul criterial general, pentru calculul puterii necesare amestecării mediilor lichide, care rotesc amestecătoarele mecanice, are forma: $G_{rp} = f(Re_a, Fr_a, G_D, G_H, G_B)$,în care: $G_{r,p}$ (criteriul de putere) = $N/(\rho n^3 d^5)$; Re_a și Fr_a - criteriile Reynolds și Froude; N - puterea consumată pentru amestecare, w; ρ,μ - densitatea și vâscozitatea mediului lichid care se amestecă kg/m^3 și Pa. s; n - frecvența de rotație s^{-1}; și d - diametrul amestecătorului, m; g - accelerația gravitației, m/s^2; $G_D = D/d$; $G_B = b/d$; $G_H = H/d$ simplexuri ale similitudinii geometrice care consideră influența diametrului aparatului D; "b" lățimea ancorei amestecătorului și "H" înălțimea stratului de lichid ce se amestecă, m, [48].

• **amestec azeotrop**, amestec de două sau mai multe lichide reciproc solubile, care, într-o anumită compoziție, se comportă la distilare ca o substanță pură (sunt cunoscute peste 10000 de amestecuri azeotrope).

• **amestec eutectic**, amestec de două sau mai multe substanțe reciproc solubile, care, într-o anumită compoziție, se comportă la topire ca o substanță pură. Punctul de topire al unui amestec eutectic este întotdeauna inferior punctelor de topire ale componentelor pure. în tabelul 13 sunt date unele amestecuri eutectice ale hidrocarburilor alchil-aromatice C_8.

Tabelul 13. **Hidrocarburile alchil aromatice "C_8" care formează amestecuri eutectice [63].**

Sistemul eutectic	T_{topire} °C eutectic	Conținutul primului component % masă în amestecul eutectic
PX-OX	–34,93	23,9
PX-MX	–52,55	12,2
PX-EB	–94,80	1,4
MX-OX	–61,20	68,1
MX-EB	–99,44	16,3
OX-EB	–96,37	6,6

Din aceste considerente separarea p-Xilenului din amestecul de xileni, prin cristalizare necesită temperaturi de sub -60 °C.

• **amestec exploziv**, amestec de aer, oxigen sau alt compus oxidant, care în amestec cu substanța combustibilă sub formă de gaze, vapori sau pulberi, explodează prin aprindere. Amestecul își păstrează caracterul exploziv în anumite limite de concentrații (inferioară și superioară, de explozie).

• **amestec în linie**, instalații pentru fabricarea benzinelor, uleiurilor, petrolurilor, combustibiliilor, bitumurilor comerciabile, din componenți, prin dozarea acestora într-o conductă, în care se realizează amestecul. Prepararea produselor comerciale cu sisteme automatizate de amestec în linie, se efectuează pe baza rețetelor stabilite în laborator.

• **amestec refrigerent**, amestec de două sau mai multe substanțe care, prin dizolvare reciprocă, absorb o cantitate de căldură, provocând scăderea temperaturii mediului. În tabelul 14 sunt date mai multe amestecuri refrigerente.

Tabelul 14. **Amestecuri refrigerente [5].**

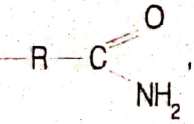
Component A (100 g)	Component B		Temperaturi °C	
	Formula	g	inițială	finală
APĂ	$NaNO_3$	75	13,2	-5,3
APĂ	NH_4NO_3	60	13,6	-13,6
APĂ	NH_4SCN	133	13,2	-18
APĂ	KSCN	150	10,8	-23,7
GHEAȚĂ	$CaCl_2$	30	0	-11

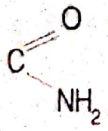
Scanned with OKEN Scanner

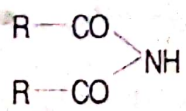
Component A (100 g)	Component B		Temperaturi °C	
	Formula	g	inițială	finală
GHEAȚĂ	NH_4Cl	25	0	-15,8
GHEAȚĂ	$NaNO_3$	59	0	-18,5
GHEAȚĂ	NaCl	33	0	-21,2
GHEAȚĂ	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	125	0	-40,3
GHEAȚĂ	$KCl + KNO_3$	24/4,5	0	-11,8
GHEAȚĂ	$KCl + NH_4Cl$	12/19	0	-18
GHEAȚĂ	$NH_4Cl + NH_4NO_3$	18/44	0	-22,1
GHEAȚĂ	$KNO_3 + NH_4NO_3$	9/74	0	-25
GHEAȚĂ	$KNO_3 + KSCN$	2/112	0	-34
GHEAȚĂ	H_2SO_4 (66%)	100	0	-37

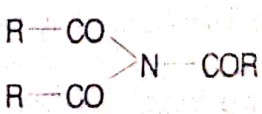
• **amestec zeotrop**, amestec de două sau mai multe componente lichide, reciproc solubile, a cărui temperatură de fierbere pentru orice compoziție posibilă, este cuprinsă între valorile temperaturilor de fierbere ale componentelor respective pure.

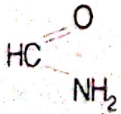
amfoter, substanță care are proprietatea de a reacționa ca un acid în prezența unei baze și ca o bază în prezența unui acid (de ex. oxidul de zinc reacționează cu acizii dând săruri ale acestora, iar cu bazele alcaline reacționează, formând zincați ai metalelor). În reacția $C_6H_5NH_2$ cu HCl se formează cationul $C_6H_5NH_3^+$ iar în reacția cu KNH_2 se formează anionul de $C_6H_5NH^-$. Exemple de compuși tipici amfoteri: α-aminoacizi; $Al(OH)_3$; $Fe(OH)_3$.

amide,  , clasă de compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupări funcționale

amidice  . Pot fi: a) amide primare

b)  amide secundare

c)  amide terțiare

Formamida  este singura amidă lichidă, restul amidelor sunt solide. În fig. 21 este dată schema obținerii și a transformărilor amidelor.

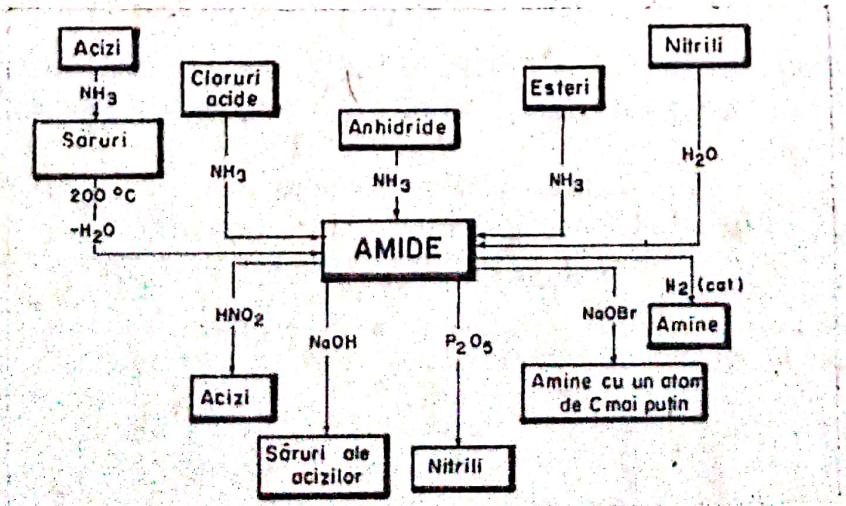
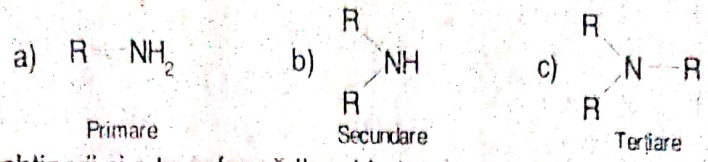


Fig. 21. Schema obținerii și a transformărilor chimice ale amidelor [5]

amine, clasă de compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupări funcționale aminice NH_2, legate de un radical hidrocarbonat. Aminele pot fi:



În fig. 22 este dată schema obținerii și a transformărilor chimice ale aminelor.

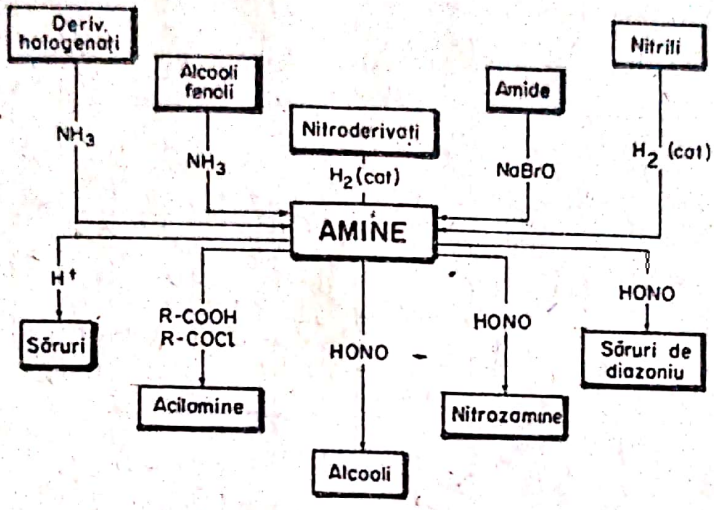


Fig. 22. Schema obținerii și a transformărilor chimice ale aminelor [5].

Există amine anionice, ca de exemplu: $K[PtCl_3(NH_3)]$; cationice, ca de exemplu: $[Pt(NH_3)_4]Cl$ și neelectrolitice, de tipul: $[PtCl_2(NH_3)_2]$. După numărul grupelor aminice în moleculă pot fi: mono, di, tri și poliaminice. Monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diglicolamina (DGA): se folosesc în procesele de desulfurare a gazelor. Metil-dietanolamină (MDEA) este o amină terțiară, mai puțin bazică decât MEA și DEA, așa cum se poate vedea și din tabelul 15, [126].

Tabelul 15. **Date comparative privind eficiența tratării gazelor acide cu amine.**

	MEA	DEA	MDEA
Concentrația %	15	30	50
Concentrația solvent gpm	100	100	100
Capacitatea de îndepărtare a gazelor acide moli/hr	49,8	58,6	87,2
Creșterea de capacități %	100	118	175

În tabelul nr. 16 sunt date proprietățile unor alcanol amine și unele condiții de operare (în coloanele de absorbție și desorbție din instalațiile de desulfurare a gazelor).

aminoplaste, clasă de produși macromoleculari rezultați din policondensarea aldehidei formice cu compuși aminici ca: ureea (ureoplaste); melamina (melaminoplaste); anilina (anilinoplaste). Sunt rășini termorigide, incolore și pot fi colorate în toate nuanțele. Sunt folosite ca materiale de acoperire, ca adezivi sau la fabricarea unor mase plastice de presare, neinflamabile.

Amoniac, NH_3, M= 17,03; t_t = -77,7 °C; t_f = -33,35 °C; d_4^l = 0,790 (-40°C) g/cm^3; gaz incolor, cu miros înțepător, care irită ochii și căile respiratorii; este solubil în apă, formând hidroxidul de amoniu: NH_4OH. Amoniacul formează amestecuri explozive cu aerul (în condiții normale limita inf. 14,5% vol. amoniac și limita sup. 26,8% vol.) și cu oxigenul (limita inf. 13,5% vol. amoniac și limita sup. 80% vol.). Amoniacul lichid produce arsuri în cazul în care vine în contact cu pielea. Limita max. admisibilă în spații închise este de 0,02 mg/l. Primul ajutor în cazul intoxicării cu amoniac constă în inhalarea de aer, oxigen și vapori de acid acetic.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 16. **Proprietățile unor amine și unele condiții de operare în instalațiile de absorbție-desorbție H_2S cu amine.**

DENUMIRE	FORMULĂ	M	d_4^{20}	n_D^{20}	pres. de vap. la 38 °C, mbar	Alcalinitate cm^3 acid 1N/g, MEA	pKa apă 25 °C	$K_{disoc.}$ la 20 °C	Temperaturi °C			Condițiile de operare în procesul de absorbție H_2S - desorbție
									t_{top}	t_f	t_{inf}	
monoetanol amină (MEA)	$NH_2C_2O_4OH$	61,08	1,0180	1,454419	2,066	16,39		$5 \cdot 10^{-5}$	10.5	171 (760 mm Hg)	92-93	căld. de reactie la adsorbtie 191 kJ/kgH_2S (în sol. apoasă 15,2%); t în col. absorb. 25-40 °C; P în col de absorb. - atm.; t în col de desorb. 110-120 °C
dietanol amină (DEA)	$NH(C_2H_4OH)_2$	105.14	1,0966	1,47752	0,00666	9,5		$6 \cdot 10^{-6}$	28	205 la 0.1333 bar		concentr. amină 30% la absorbția H_2S-ului
trietanol amină (TEA)	$N(C_2H_4OH)_3$	149.19	1,1242	1.48522	0.00666	6,7		$3 \cdot 10^{-7}$	21,2	266 la 0,1333 bar		concentr. amină 36% la absorbția H_2S-ului
metil-dietanol amină (MDEA)	$CH_3N(C_2H_4OH)_2$	119,2			0,0276							concentr. amină 50% la absorbția H_2S-ului
diizopropil amină	$[CH(CH_3)_2]_2NH_2$	133.2	0,989		0,00019				94	248.7 la 1,1 bar		
diglicol amină (DGA)	$CH_2(OH)CH(OH)–NH–CH(OH)CH_2OH$	105.1	1,059						9,5	221 la 1,1 bar		
amil amină	$C_5H_{11}NH_2$	82.17	0,7547	1.4118			10,63		–55	104,4	7	
diamil amină	$(C_5H_{11})_2NH$	157.3	0,7771	1,4272			11,85		–90	202	51	
triamil amină	$(C_5H_{11})_3N$	227.44	0,7907	1,4367						240-245		
secundar amil amină (1 metil butil amină)	$C_2H_5CH(CH_3)NH_2$	87.17	0,717 (18.5 °C)	1,401 (25 °C)						91		
terțiar amil amină (1,1 dimetil propil amină)	$C_2H_5C(CH_3)_2NH_2$	87.17	0,761	1,4034			10.85		–105	78,5	–1	

Scanned with OKEN Scanner

amoniu, NH_4^+, radical monovalent, care rezultă în reacția diintre amoniac și ionul H^+:

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

Se comportă ca un metal alcalin, formând săruri de amoniu.

analiză, procedeu de determinare calitativă și/sau cantitativă a compoziției sau a calității unei substanțe.

anhidră, substanță rezultată prin eliminarea apei dintr-un oxiacid. Substanța anhidră (de ex. trioxidul de sulf) cu apa dă acidul respectiv:

$$SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4$$

anhidridă maleică, M = 98,06; cristale fără culoare cu rețea rombică (a = 0,7180 nm; b = 1,1231 nm; c = 0,539 nm); t_t = 52,85 °C; t_f = 202 °C; d_{20}^{20} = 1,48; n_D^{25} = 1,4429; η = 1,61 MPa (60 °C); tens.vap = 0,13 kPa (44 °C), C_p (pentru solid) = 1,21 kJ/(mol.°C), C_p (pentru lichid) = 1,67 kJ/mol.°C); ΔH_{for} = -470,41 kJ/mol; ΔH_{ard} = -1392,29 kJ/mol; ΔH_{vap} = 54,81/mol; ΔH_{top} = -13,65 kJ/mol; $\Delta H_{hidratare}$ = -34,9 kJ/mol. Se dizolvă în apă, cu formare de acid maleic. Se obține din n-butan, prin oxidare, în prezența oxizilor de vanadiu, în strat pseudofluidizat (în fig. 23 se prezintă schema de flux) sau din benzen prin oxidare în prezența catalizatorului de vanadiu și molibden.

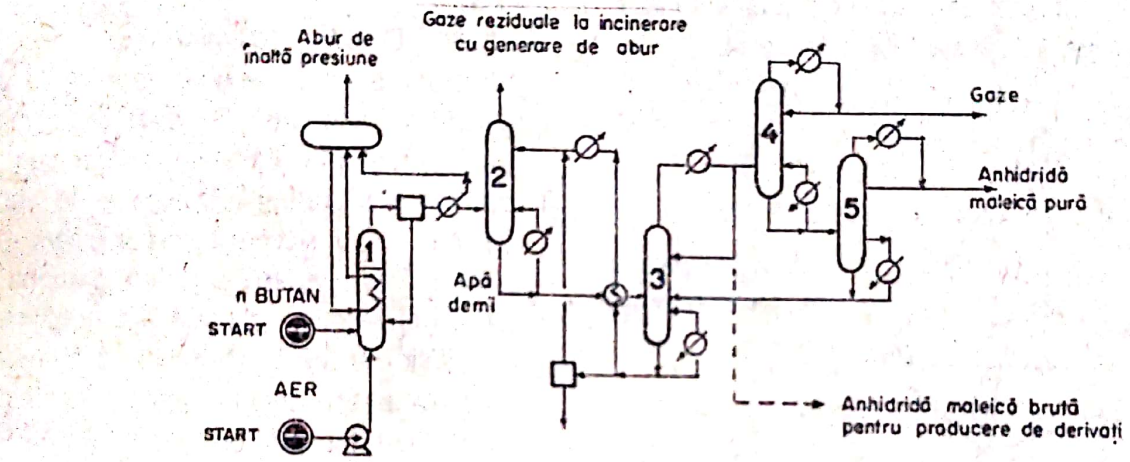


Fig. 23. Schema de flux a instalației de producere a anhidridei maleice din n-butan. Licență Alusuisee Italia/ABB Lummus Crest.Inc. [53]

Pentru recuperarea anhidridei maleice din efluentul de reacție, se folosește un solvent organic patentat de licentiator. Randamentele tipice sunt: 72-75% mol., în cazul alimentării cu benzen și 52-55% mol., în cazul alimentării cu n-butan. Consumul de materie primă la 1000 kg de anhidridă maleică este de 1150-2000 kg. Circa 75-80% din producția mondială de anhidridă maleică se folosește la producerea rășinilor polieterice nesaturate t_{inf} = 102-110 °C; $t_{a.apr.}$ = 447 °C. Limita de aprindere: 1,4% (pentru pulbere 50 g/m³) și limită superioară 7,1%. CMA în aer: 1,0 mg/mc.

anhidru, fără apă (ca de exemplu: săruri fără apă de cristalizare).

Anilină, C_6H_5–NH_2, amină aromatică primară cu M = 93,2; t_t = 16,2 °C; t_f = 184,4 °C. Cap. calorică = 2,168 kJ/mol; n_D^{20} = 1,5863; η = 4,4 MPa.s (20 °C); ΔH°_{ard} = -3392,15 kJ/mol; ΔH°_f = - 31,1 kJ/mol; ΔH°_{vap} = 44,35 kJ/mol; C°_p = 3,105 kJ/(kgK); t_{cr} = 425,65 °C; A - bază slabă (k·5,2 ·10⁻¹⁰ la 25 °C). Lichid incolor, uleios, cu miros specific. CMA=0,1 mg/m³.

anion, ion cu una sau mai multe sarcini electrice negative (Cl^-, SO_4^{2-}, etc). După numărul sarcinilor negative se disting anioni: mono, bi și polivalenți. Sub acțiunea curentului electric anionii se orientează spre polul pozitiv, numit "anod".

anticorosivi, substanțe capabile să împiedice sau să reducă coroziunea metalelor.

antidetonanți, substanțe care adăugate combustibililor lichizi (de obicei benzinei) împiedică autoaprinderea amestecului combustibil prin compresia acestuia în motoare cu ardere internă și previn detonația acestuia.

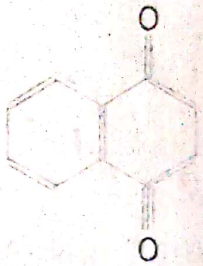
antigel, amestec de două sau mai multe componente lichide, miscibile între ele, cu punct de înghețare cât mai coborât, folosit în timp de iarnă pentru răcirea motoarele cu ardere internă. Ex.: amestecuri de etilenglicol-apă 1:1 (punct de inghet -54 °C) și de dietilenglicol-apă.

Scanned with OKEN Scanner

antioxidanți, substanțe sau amestecuri de substanțe capabile să împiedice sau să reducă procesele de oxidare cum sunt cele de formare a gumelor, de depuneri în uleiuri lubrifiante, îmbătrânirea polimerilor. În special antioxidanții se folosesc ca aditivi în produsele care conțin hidrocarburi nesaturate (în benzinele cu conținut de olefine, în stiren, în cauciuc etc). În uleiuri și grăsimi se adaugă în proporție de 0,001-0,01 iar în compuși cu greutate moleculară mare, care conțin nesaturate 0,5-3%. Acțiunea aditivilor antioxidanți constă în oprirea reacțiilor de oxidare în lanț. În tabelul 5 sunt menționați antioxidanții cei mai frecvent folosiți.

antiparticulă, denumire dată unor particule materiale de origine nucleară ale căror proprietăți (masă, timp de viață, spin) sunt identice cu cele ale particulelor elementare obișnuite, de care însă se deosebesc prin sarcina electrică de semn contrar. Ciocnirea particulei cu antiparticula duce la transformarea lor în fotoni.

Antrachinonă, $C_{14}H_8O_2$, M = 208,06; t_t = 284,6 °C; t_f = 379 °C. Substanță solidă, cristalizată în sistemul rombic, de culoare galbenă, insolubilă în apă. Intermediar important în sinteza coloranților antrachinonici.



Antrachinonă

antracit, cărbune fosil, de cea mai bună calitate. Putere calorifică 8500 kcal/kg (35580 kJ/kg).

aparate peliculare, dispozitive în care lichidul curge sub forma unei pelicule pe pereții unor țevi sau canale, venind în contact cu fluxul de gaze, vapori sau cu un alt lichid cu care nu se amestecă și astfel sunt favorizate: transferul de căldură, de masă, respectiv a transferului de căldură de la un flux de lichid sau gaz, printr-un perete solid, despărțitor.

apă, H_2O, combinație a hidrogenului cu oxigenul (11,11% H și 88,89% O), M = 18,016.

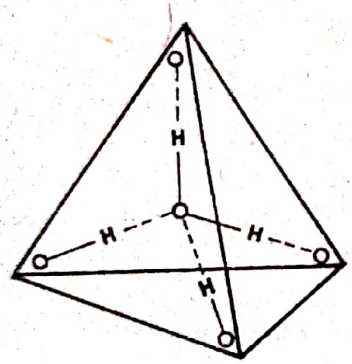


Fig. 24. Structura moleculei de apă.

Structura sa este asemănătore cu a unui tetraedru deformat, la două din vârfuri situându-se către un atom de hidrogen, iar celelalte două vârfuri fiind ocupate de orbitalii perechii de electroni neparticipanți, ai atomului de oxigen, care nu participă la formarea legăturii chimice. Ca urmare a polarității legăturii O–H și a structurii unghiulare, apa are un moment electric de 1,79 D (Moment de dipol $6,17 \cdot 10^{-30}$ C, constantă dielectrică la 25 °C, 78,3). $d_{20\,C}$= 0,988 g/cm^3, densitatea maximă la 4 °C egală cu 1 g/cm^3.

În tabelul 17 sunt date principalele caracteristici ale apei.

Tabelul 17. **Principalele caracteristici ale apei la presiunea atmosferică [48]**

- Temperatura de fierbere, °C	100
- Temperatura de topire, °C	0
- Temperatura critică, °C	374,15
- Presiunea critică, atm.	218,53
- Densitatea critică, g/cm^3	0,325
- Căldura latentă de topire la 1 atm J/g	332,37
- Căldura de sublimare a gheții la 0 °C, J/g	2833,94
- Conductibilitatea specifică, J/cm s.grad pentru gheață	$23,44 \cdot 10^{-3}$
- Căldura specifică a gheții la 0 °C, J/g,grad	2,0386
- Constantă dielectrică a lichidului la 20 °C	81,0
a aburului la 145 °C și 1 atm.	1,007

- Gheața își mărește volumul, comparativ cu volumul apei lichide, ceea ce face necesară golirea aparatelor și circuitelor pline cu apă, care nu circulă în timp de iarnă când temperatura coboară sub 0 °C, pentru a nu se sparge. Apa este folosită în industria de prelucrare a hidrocarburilor în diferite scopuri printre care: pentru răcire, în instalațiile tehnologice; producere de abur la diferiți parametrii; apă potabilă; ca solvent. Duritatea totală a apei este suma concentrațiilor cationilor de: Ca^{+2}, Mg^{+2}. Carbonații acizi $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, care reprezintă

Scanned with OKEN Scanner

duritatea temporară și se dedurizează prin fierbere. Duritatea permanentă este dată de: sulfați, cloruri, silicați, azotați și fosfați. Gradele de duritate arată cantitatea în grame de oxid de calciu conținută în 100 litri de apă (conținutul de magneziu și alte metale bivalente se exprimă prin cantitatea echivalentă de oxid de calciu). În multe cazuri duritatea apei este exprimată în grade germane. Unui grad de duritate germană îi corespunde 10 mg CaO la 1 l. apă. În funcție de duritate, apa este apreciată ca fiind:

Duritatea totală în grade germane	Denumirea calității apei
0 - 4	: foarte moale
4 - 8	: moale
8 - 12	: semidură
12 - 18	: destul de dură
18 - 30	: dură
peste 30	: foarte dură

Pentru a asigura condiții normale de funcționare, în instalațiile tehnologice din industria de prelucrare a hidrocarburilor, trebuie să se asigure condițiile de calitate corespunzător domeniului de utilizare a apei. În tabelul 18 sunt date caracteristicile apelor de diferită proveniență și cu diferite utilizări.

Tabelul 18 **Calitatea unor ape folosite în industria de prelucrare a hidrocarburilor.**

Caracteristici	Apă dedurizată	Apă de râu	Apă din Marea Neagră	Apă distilată	Apă potabilă	Apă recirculată
Compoziție mg/l: Ca^{++}		36,4	250	max 0,8		
Mg^{++}		5,8	650			
$Na^{+} + K^{+}$		5	5510			
HCO_3^-		75,2	200			
SO_4^{2-} sulfați		8,6	1310	max 0,5		max 500 mg/l
Cl^- cloruri		3,1	9630	max 0,02		max 300 mg/l
Duritate datorată carbonaților (HCO_3^-, CO_3^{2-})						max 5 mg/l echival. la l
Duritate permanentă						max 5 mg/l echival. la l
Duritate totală mg echiv/l	max 0,3				70 m mol/l	
Alcalinitate mg echiv/l	max 1,5					
Conținut de CO_2 mg/l	max 8 (15 în timp de iarnă)					
pH	6,9-7,8			5,4-6,6	6-9	7-8,5
Suspensii solide mg/l	max 3					max 25 mg/l
Reziduu uscat după distilare				Nu mai mult de mg/l 5±0,0002	max 1000 mg/l	
Reziduu uscat după calcinare				1		
Amoniac și săruri de amoniu, azotați (NO_3^-)				0,02 0,2	max 45	
Zn				0,2		
Al (Al_2^{+})				0,05	max 0,5	
F				0,05	max 0,7	
Fe				0,05		
Cu				0,02		
Pb_2^{+}				0,05	max 0,03	
Substanțe oxidabile cu $KMnO_4$				0,08		
Conținut de microorganisme într-un mg					max 100, indice coli max 3	
Hidrocarburi						max 25 mg/l
Total săruri						max 200 mg/l

• **apă amoniacală**, soluție de amoniac în apă. Densitatea soluțiilor cu: 18,5-25%; 0,930-0,910 g/cm^3 (la 15 °C), presiunea parțială a vaporilor de amoniac: 0,1 MPa (40 °C) t_f = -31,3 °C până la -53,9 °C.
• **apă de constituție**, apa care formează cu unele substanțe chimice combinații moleculare.
• **apă de cristalizare**, apă care intră în compoziția cristalohidraților. Eliminarea apei de cristalizare conduce de regulă la distrugerea rețelei cristaline a cristalohidraților.
• **apă dedurizată**, apă tratată pe rășini schimbătoare de ioni, folosită pentru completarea cu apă proaspătă, în sistemele de apă recirculată.
• **apă distilată**, apă obținută prin vaporizare și condensare, care practic nu conține substanțe dizolvate.
• **apă dură**, apă naturală, care conține săruri (în principal de calciu și magneziu) dizolvate.
• **apă grea**, D_2O, apă în compoziția căreia intră izotopul greu al hidrogenului ^2_1H, deuteriu,D; M = 20,01; t_f = 3,82 °C; t_f = 101,42 °C.
• **apă oxigenată**, H_2O_2, peroxid de hidrogen, M = 34,01. În stare pură este un lichid incolor, siropos, foarte nestabil, care se poate descompune cu violență, în apă și oxigen (sin. peroxid de hidrogen).
• **apă potabilă**, apă lipsită de impurități, limpede, incoloră, fără miros, care conține dizolvate cantități mici de săruri, ca: NaCl; $NaHCO_3$.
• **apă recirculată**, apă pentru răcire, folosită în circuite închise în rafinării, instalații petroliere și petrochimice. Prevenirea impurificării apei recirculate cu hidrocarburi este de o importanță primordială pentru funcționarea în condiții normale a instalațiilor de prelucrarea hidrocarburilor. Temperatura apei reci trebuie menținută la nivelele prevăzute prin proiect (iarna: ~16 °C, vara: max. 22 °C).
• **apă regală**, denumire folosită pentru amestecul de acid clorhidric, concentrat și acid azotic concentrat, în raport de 3:1.

ape reziduale, ape rezultate din procesele tehnologice și apele purjate de la turnurile de răcire. Înainte de a fi evacuate în emisar, apele reziduale se supun tratării fizico-chimice și biologice. Calitatea tipică a apelor reziduale, înainte de tratare și după tratare, se prezintă în tabelul 19. Metodele de tratare a apelor reziduale diferă, în funcție de impurificatorii din apă. În tabelul 20 sunt menționate metodele recomandate pentru tratarea diferitelor ape reziduale. Fazele tipice tratării apelor reziduale: decantare și separare (în separatoare API); omogenizare și tratare (cu chimicale și polielectrolit), pH-ul se menține între 8-9; aerare; decantare nămol biologic; filtrarea și centrifugarea șlamului; stocarea în bazinul final de control, înainte de evacuarea în emisar. Consumul de apă de răcire pentru prelucrarea unei tone de țiței la rafinăriile firmei ELF = 0,25 mc pe tona de țiței prelucrat (în anul 1990).

Tabelul 19. **Calitatea tipică a apelor reziduale din rafinării și condiții de calitate standard pentru apele evacuate în emisar**[1]

Parametru de calitate	Ape reziduale înainte de tratare	CALITATEA APELOR EPURATE		
		Standard	Pentru apele din emisar cu destinație	
			gospodăria sanitară	crescătorii de pește
pH	6,5-8,6	6,5-8	6,5-8,5	-
Produs petrolier, mg/l	35-90	20	0,1-0,3	0,05
Suspensii solide, mg/l	~35	30	20	10
Fenoli, mg/l, maxim:	3,6-8	0,1	0,001	0,001
Sulfuri; H_2S, mg/l, maxim:	<2	lipsă	lipsă	lipsă
Sulfați total, mg/l, maxim:	12	0,5	50	-
Cloruri, mg/l, maxim:			100	-
CBO_5, mg/l, maxim:	90	20	12	-
CCO, mg/l, maxim:	250-400	100		-
Acid acrilic, mg/l, maxim:			0,5	-
Acizi naftenici, mg/l, maxim:			0,3	-
Alcool butilic, mg/l, maxim:			1	0,01
Alcool izobutilic, mg/l, maxim:			1	-
Alcool metilic, mg/l, maxim:			3	0,1
Benzen, mg/l, maxim:			0,5	0,5

Scanned with OKEN Scanner

Parametru de calitate	Ape reziduale înainte de tratare	CALITATEA APELOR EPURATE		
		Standard	Pentru apele din emisar cu destinație	
			gospodăria sanitară	crescătorii de pește
Benzina, mg/l, maxim:			0,1	0,05
Butilacetat, mg/l, maxim:			0,1	-
meta-Crezol, mg/l, maxim:			0,004	-
orto-Crezol, mg/l, maxim:			0,05	0,003
Dicloretan 1,2; mg/l, maxim:			2	-
Dietanolamină, mg/l, maxim:			0,8	-
Dietilenglicol, mg/l, maxim:			1	-
Etanol amină, mg/l, maxim:			0,5	0,1
Etil-benzen, mg/l, maxim:			0,01	-
Etilen glicol, mg/l, maxim:			1	-
Hidrochinonă, maxim:			0,2	-
Izopren, maxim:			0,005	0,01
Naftalină, maxim:			0,05	0,004
N-metilpirolidonă, maxim:			0,5	-
Piridină, maxim:			0,2	0,03
Stiren, maxim:			0,1	0,1
Substanțe: tensioactive (sulfonați, alchil -sulfonați și alchil-sulfați) în total, mg/l,maxim:			1,5	1,2
Toluen, mg/l, maxim:			0,5	0,5
Tetraclorură de carbon, maxim:			0,3	-
Xileni, maxim:			0,05	

*) Cantitatea de ape reziduale evacuate din rafinării de pe coasta de est a SUA - este de ordinul a 360 l la 1 mc de țiței prelucrat.

Tabelul 20. **Metode recomandate pentru tratarea apelor.**

Scopul tratării apei	Metode de tratare	Reactivi folosiți
Indepărtarea amoniacului	Coagulare, flotare, decantare în separatoare și luminatoare, filtrare	Coagulanți, argilă activată, clorură de fier, etc.; floculanți, polialchilamide, acid silicic activ, etc.
Indepărtarea excesului de substanțe organice și a planctonului	Clorurare, ozonare	Clor, ozon
Indepărtarea bacteriilor impurificatoare	Clorurare, ozonare	Clor, ozon
Incadrarea în valoarea pH	Neutralizare	Cu acizi (H_2SO_4, HCl), cu baze (NaOH, Na_2CO_3), hexametafosfat, tripolifosfați etc.
Menținerea concentrației fluorului	Introducerea de compuși fluorurați în cazul insuficienței de fluor sau tratarea cu argilă activată în cazul fluorului în exces	Cu acid fluorosilicic, fluoruri sau siliciu, fluorură de sodiu, silicofluoruri de amoniu
Indepărtarea fierului	Aerare, coagulare, tratare cu NaOH, permanganat de potasiu, cationare.	cu clor, hidroxid de calciu, carbonat de sodiu, coagulanți, permanganat de potasiu
Desalinare	Schimb ionic, electroliză, distilare, hiperfiltrare	Carbonat de calciu, hidroxid de calciu
Dedurizare	Decarbonatare, tratarea cu hidroxid de calciu și carbonat de calciu, schimbători de ioni	Hidroxid de calciu, carbonat de calciu, clorură de fier, vitriol, clorură de sodiu, acid sulfuric

aprindere, reacție de oxidare a unei substanțe, declanșată în urma încălzirii de la o sursă exterioară (flacără, scânteie electrică), sau ca urmare a unui mecanism de reacții în lanț. Mecanismul aprinderii termice cuprinde următoarele stadii: 1). Ca urmare a preluării căldurii de la sursă, ia naștere un strat fierbinte în substanță. În această fază nu se degajă căldură, datorată reacției de oxidare a substanței până în momentul aprinderii; 2). După aprindere, ca urmare a reacțiilor de oxidare are loc creșterea rapidă a temperaturii; 3). De la stratul aprins, în care s-au declanșat reacțiile de oxidare, căldura degajată se transmite straturilor vecine și ia naștere unda de ardere. Aprinderea amestecurilor combustibile (*gaz + aer*, sau *gaz + oxigen*) poate avea loc în anumite limite

Scanned with OKEN Scanner

aragaz

"L_{apr}" și anume o limită inferioară "$L_{apr.i}$" în condițiile excesului de aer și o limită superioară "$L_{apr.s}$" - în cazul excesului de gaz combustibil. Toți combustibilii se aprind în aer la temperaturi mai înalte decât în oxigen. Limitele de aprindere sunt influențate de condițiile exterioare (presiune, temperatură).

aragaz, denumire comercială pentru amestecuri de propan și butan, utilizate drept combustibil, de obicei lichefiați, în butelii.

ardere, reacție chimică în care elementele unei substanțe se combină cu oxigenul, cu dezvoltare de căldură.

Tabelul 21. **Condițiile în care are loc aprinderea, auto-aprinderea și arderea unor hidrocarburi.**

Denumirea	Aer necesar pentru ardere completă Nm^3/Nm^3		temp. de inflamabilitate la 760 mm Hg (101,325 kPa)(°C)	temp. flăcării (°C)	viteza max. de ardere (m/s)	temperatura de auto-aprindere la 1 atm. (°C) (760 mm Hg)		temp. de aprindere în aer (°C)	energia min. de aprindere (m. J)	temp max. a flăcării în aer val. observ. (°C)	$\Delta H°$ ardere kJ/mol (p = const.)
	aer	O_2 pur				în aer	în O_2				
Metan	9,57	2,5	-187,9	1875	0,338	537,8	550	633	0,28	1875	-882
Etilenă	14,29	3	-152	1985	0,74	540	485	546	0,12	1975	-1307
Etan	16,67	3,5	-152	1895	0,401	530		472	0,28	1895	-1428,79
Acetilenă	11,96	2,5	-841**)	3150*)	1,57	335	300	406		2325	-1307
Propilenă	21,44	4,5	< -107	1935	0,683	455		458	0,25	1935	-2059, 86
Propan	23,82	5	-105	1925	0,455	510	490	481	0,25	1925	-2220,3
izo-Butan	30,97	6,5	-65	1900	0,349	462	544			1900	-2871,65
izo-Butenă	28,58	6	-80			465					-2700
Butenă-(1)	28,58	6	-80		0,43	384		433		1930	-2717
Butadienă-(1,3)	26,2	5,5	-85		0,57	415		429			-2545
cis-Butenă	28,58	6	-80	1930		322					-2710,23
trans-Butenă	28,58	6	-80			324					-2704,79
n-Butan	30,97	6,5	-60	1985		405		441	0,25		-2878,52
n-Pentan	38,3	8	-49,2		0,4	427		285			-3511,89
Pentenă-(1)	35,73	7,5	-18		0,426	273					-3378,12
izo-Pentan	38,3	8			0,44			285	0,28		-3511,15

*) - oxiacetilenice 3150 (45% v. acetilenă); **) - temperatura de sublimare a acetilenei solide.

Combustibilii conțin carbon, hidrogen și în majoritatea cazurilor urme de sulf (componenții combustibili). Reacțiile de oxidare a acestor elemente în procesele de ardere completă sunt:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (\Delta H°_{298} = -393,77 \text{ kJ/mol})$$

$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O \qquad (\Delta H°_{298} = -242 \text{ kJ/mol})$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad (\Delta H°_{298} = -296,79 \text{ kJ/mol})$$

În realitate reacțiile chimice care au loc sunt mult mai complexe, depinzând de: raportul de combustibil / oxidant, de tipul arzătoarelor, de temperatură și presiune, [41]. În tabelul 21 sunt date condițiile în care are loc aprinderea, auto-aprinderea și arderea unor hidrocarburi. Automatizarea sistemelor de conducere a proceselor de ardere, cu analizoare ale conținutului de CO este de importanță majoră pentru economisirea combustibililor. În tabelul 22 sunt date pierderile de energie în % la cuptoarele tehnologice, în funcție de excesul de aer și temperatura gazelor arse la coș, compartiv cu cazul de bază (temperatura gazelor arse la coș 180 °C și excesul de aer 20%), reprezentând condițiile de referință, pentru care pierderile de energie s-au considerat: 0%.

Tabelul 22. **Pierderi de energie la cuptoarele tehnologice, în funcție de excesul de aer și temperatura gazelor arse la coș.**

Excesul de aer	Temperatura gazelor arse la coș, °C				
	180	200	300	400	500
20 %	0	1,2	6,3	11,8	17,3
30 %	0,5	1,8	7,5	13,1	19,2
40 %	1	2,5	8,5	14,6	21,1

Scanned with OKEN Scanner

În cazul arderii combustibililor sulfuroși și a excesului de aer, o mică parte din SO_2-ul format se transformă în SO_3, conform reacției $SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftarrows SO_3$ (ΔH = -98,37 k J/mol). Formarea SO_3 este favorizată de efectul unor compuși ca: Fe_2O_3, V_2O_5, SiO_2 (în cazul prezenței acestora în combustibil). SO_3-ul format împreună cu vaporii de apă, în procesul de ardere a hidrocarburilor formează acidul sulfuric conform reacției: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ (ΔH = -131.8 kcal/mol). Punctul de rouă al acidului sulfuric format nu este fix și acțiunea de coroziune are două maxime: unul cu cca 30 °C sub punctul de rouă acid, care pare să corespundă cu solubilitatea maximă a fierului în acidul sulfuric; al doilea în apropierea punctului de rouă al apei, condiții în care există o diluție mare a acidului. Anihilrea acțiunii SO_3-ului se poate realiza prin introducerea unor materiale bazice (MgO, CaO, amoniac etc) și adausuri de aditivi (de exemplu săpunuri de magneziu și zinc, naftenați de magneziu) care se dizolvă în combustibili lichizi. În cazul aerderii de combustibili fără sulf, temperatura gazelor arse la coș se poaate reduce foarte mult, fără însă a se atinge punctul de rouă a gazelor cu continut de CO_2. În fig. 25 și 26 sunt date relațiile dintre punctele de rouă ale gazelor arse în funcție de conținutul de SO_3 și respectiv în funcție de continutul de oxigen, [12].

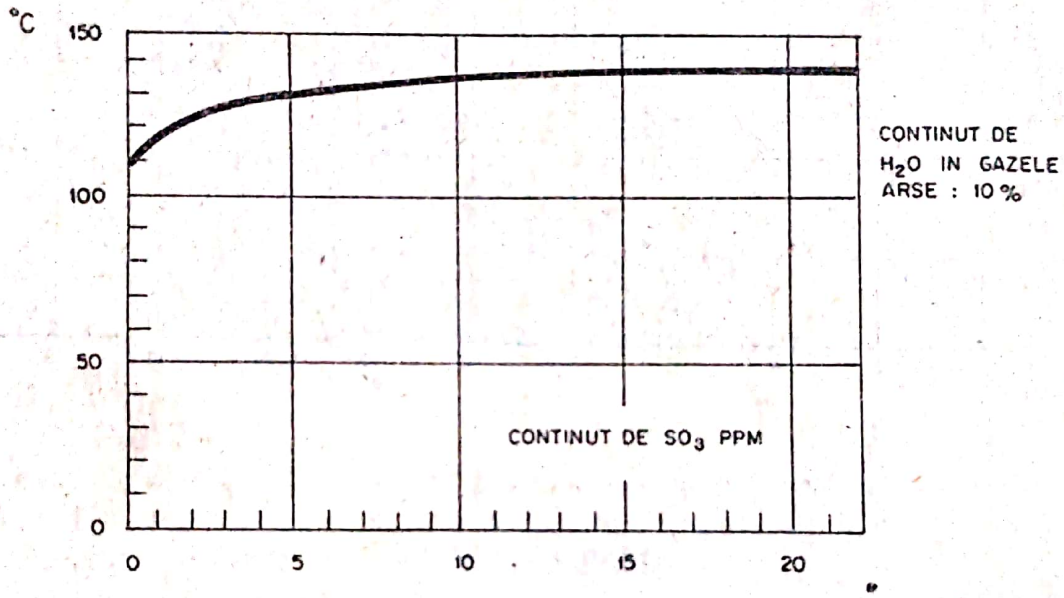


Fig. 25. Punctul de rouă al gazelor arse în funcție de conținutul de SO_3 în gaze [12]

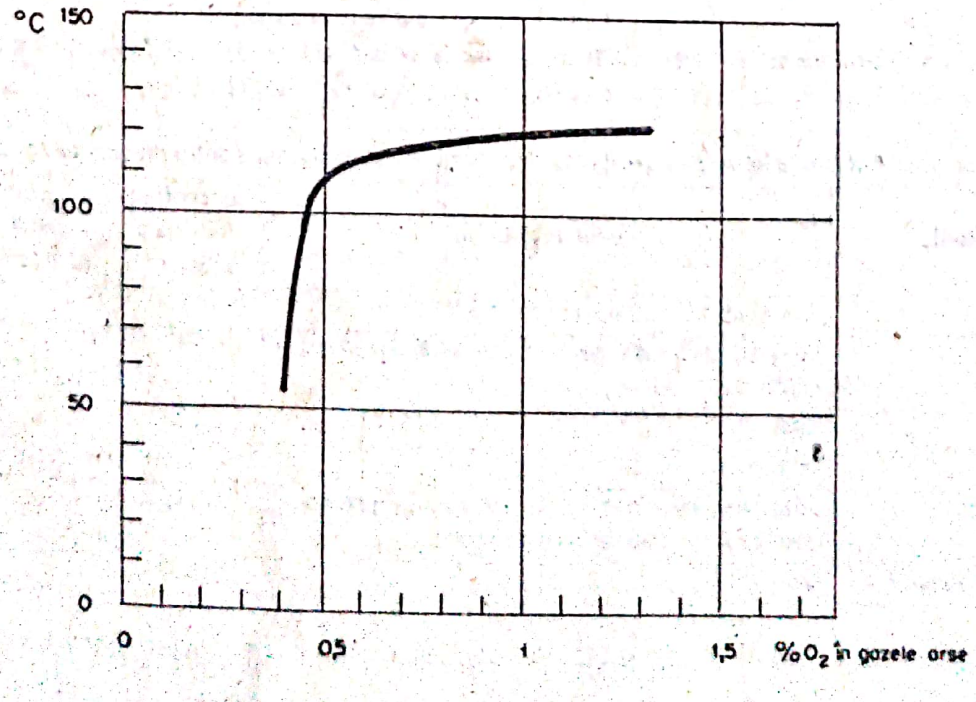


Fig. 26. Relația dintre punctul de rouă acid al gazelor arse în funcție de conținutul de oxigen în gazele arse [12]

Scanned with OKEN Scanner

arene

În fig. 27 este dată o nomogramă pentru controlul arderii la cuptoarele tehnologice, pe baza analizei gazelor arse. În tabelul 23 sunt date unele substanțe folosite în cazul arderii combustibililor sulfuroși, pentru prevenirea coroziunilor.

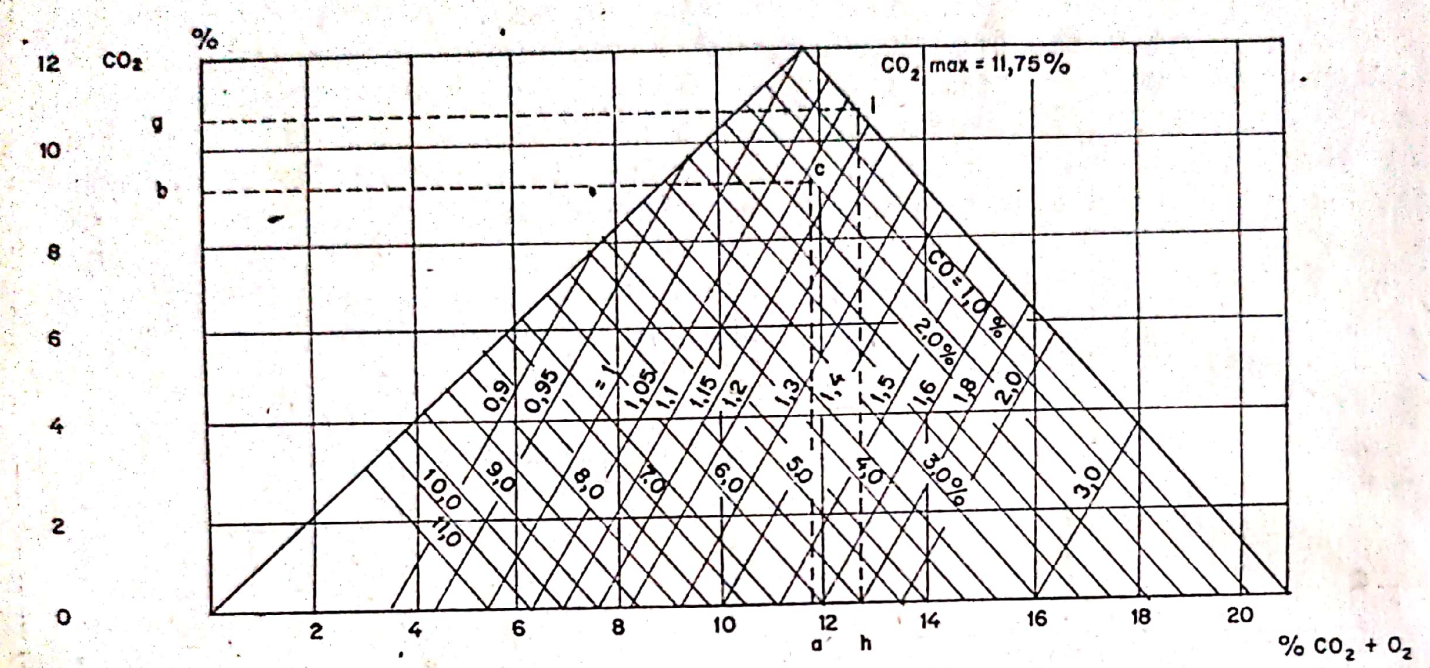


Fig.27. Nomograma Mihaeva-Ostvald [114]

Exemplu de utilizare:

Caz 1. Pe baza analizelor gazelor arse: CO_2=10,4% (punctul g din nomogramă) și pentru CO_2+O_2=12,7 (punctul h) se duce o linie orizontală din g și o linie verticală din h obținând punctul i la intersecție, care corespunde pentru CO=zero procente și α (excesul de aer)=1,1

Caz 2. În mod similar pentru CO_2=9,1(punctul b) și CO_2+O_2=11,9% (punctul h) se găsește punctul c care corespunde pentru CO=1,4% și α=1,11 ceea ce indică o ardere incompletă.

Notă: în cazurile în care punctul de intersecție se află în afara diagramei (punctul f) pentru cazul (CO_2=8% "d" și CO_2+O_2=16% "e" se consideră analiza gazelor arse ca fiind eronată).

Tabelul 23. **Substanțe folosite în cazul arderii de combustibili sulfuroși, pentru prevenirea coroziunilor.**

Substanța	Modul de utilizare	Concentrația folosită a subst. (%)	Cost relativ, raportat la costul amoniacului = 1 (la o tonă de păcură arsă)
Amoniac	Injectat în circuitul de gaze arse la 300 °C	0,06	1
Praf de zinc	Se introduce în combustibil după ce a fost amestecat în motorină	0,47	9,39
Dolomită	idem	0,80	14,95
Magnezită	idem	0,35 (Mg)	24,5
Naftenat de zinc	Soluția de naftenat de zinc se amestecă cu motorină și amestecul se introduce în combustibil	0,22 (Zn)	80,70
Naftenat de magneziu	idem	0,15 (Mg)	124,8

arene, hidrocarburi care conțin în molecula lor unul sau mai multe nuclee benzenice (sin. hidrocarburi aromatice).

argilă, silicat de aluminiu hidratat.Componentele principale: Al_2O_3, SiO_2 și H_2O.

Scanned with OKEN Scanner

Argon, Ar, gaz nobil, z = 18, M_a = 39,948; cel mai răspândit din gazele nobile; în atmosferă 0,934% vol.; gaz fără culoare și fără miros; t_t = 87,29 K; d = 0,001784 g/cm³ (lichid la 87 K), solid la 40 K = 1,4 g/cm³; t_{crit} = -122,43 °C; p_{cr} = 0,4894 MPa. d_{crit} = 0,536 g/cm³; punct triplu: T = 83,81 K, p = 68,9 kPa; d = 1,623 g/cm³; C_p° = 20,79 J/(mol K); ΔH°_t = 1,17 kJ/mol; ΔH°_{vap} = 6,51 kJ/mol; S°_{298} = 154,73 J/(mol K). Se obține prin fracționarea criogenică a aerului.

aril - radical hidrocarbonat, monovalent, rezultat prin eliminarea unui atom de hidrogen dintr-o arenă.

aromatizare, procedeu catalitic de dehidrogenare (v. instalații de ciclizare și reformare catalitică).

asfaltene, compuși cu masa moleculară mare, care se află în substanțele cu caracter astfaltic din țițeiuri (în amestec cu rășini, acizi asfaltogeni și anhidridele lor, carbene și carboizi). Au masa moleculară cuprinsă între 1600-6000. Substanțe solide, fragile, de culoare neagră sau brună; în atmosferă inertă se înmoaie la 200-300 °C, devenind plastice; d ~ 1,1 g/cm³; M_{medie} = 1000-5000; indicele de polidispersare = 1,2÷3,5. Solubile în: benzen, CS_2, $CHCl_3$, CCl_4; insolubile în: hidrocarburi parafinice, alcooli, eteri, acetonă. Asfaltenele sunt precipitate de n-pentan. Conținutul de asfaltene în țițeiuri variază în limitele de 1-20%; compoziția elementară: C(80÷86%), H=(7÷9%), O (2÷10%), S=(0,5÷9%), N (până la 2%), în cantități mici sunt prezente V și Ni (suma lor este de 0,01÷0,2%), Fe, Ca. Mg, Cu și alte metale care intră în compoziția compușilor metaloorganici, ca de exemplu în porfirine. Asfaltenele sunt elemente constitutive ale bitumurilor naturale. Schema care arată legătura dintre hidrocarburi și compușii cu caracter asfaltic și creșterea gradului de oxidare și polimerizare este dată în fig. 28.

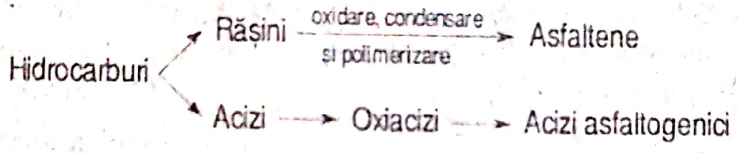


Fig. 28 Schema de formare a asfaltenelor

astfalturi - naturale formate din compuși cu caracter asfaltic, heterocompuși policiclici care conțin în moleculă oxigen (1-9%), sulf (până la 9%), azot (până la 2%) și metale (Fe, Mg,. V, Ni etc). Nu conțin hidrocarburi.

atmosferă, învelișul gazos al pământului, care se întinde la peste 1500 km de la suprafața sa. Suma aerului (respectiv a amestecului de gaze) reprezintă 5,1÷5,3 10^{15}t. M. a aerului uscat curat = 28,966 la nivelul mării la temperatura de 0 °C și la presiunea de 1013,25 kPa; t_{cr} = -140,7 °C, presiunea critică = 3,7 MPa; Cp = 10,045 10^3 kJ/(kg K) (în intervalul 0-100 °C). Compoziția aerului uscat și curat la suprafața pământului este dată în tabelul 7 (V.aer).

atom - cea mai mică particulă complexă a substanței (cu proprietățile substanței) alcătuită dintr-un nucleu încărcat pozitiv și din electroni care se deplasează în jurul nucleului. Numărul electronilor este egal cu numărul sarcinilor pozitive din nucleu, atomul fiind neutru din punct de vedere electric. Diametrul atomului este de ordinul 10^{-8} cm, al electronului de 10^{-13} cm, iar al nucleului între 10^{-14} și 10^{-12} cm. Nucleul conține aproape toată masa Satomului. Atomul absoarbe sau emite în mod discontinuu cuante de energie, dând naștere la spectre de linii, ceea ce explică comportarea dualâ a particulelor elementare, de particulă și de undă. Pe baza proprietăților ondulatorii ale electronilor au loc între atomi interacții de tip covalent (v. legături covalente).

atom-gram, cantitate de grame dintr-un element, egală numeric cu masă atomică a acestuia.

atomi marcați, izotopi stabili și mai ales radioactivi ai elementelor. Atomii marcați permit urmărirea elementului respectiv de-a lungul unor transformări fizice și chimice.

autoaprindere, autoinflamare, proces care are loc ca urmare a efectelor termice ale unor reacții exoterme, ceea ce face ca temperatura sistemului să crească progresiv și să atingă nivelul la care are loc autoaprinderea. Temperatura de autoaprindere reprezintă temperatura la care nivelul termic al produsului este atât de ridicat încât aprinderea are loc fără ajutorul unei surse exterioare de aprindere. (v. tabelul 21).

autocataliză, proces în care creșterea vitezei de reacție are loc ca urmare a formării și acumulării de produs finit sau intermediar, care are efect de catalizator în reacția procesului respectiv.

autoclave, aparate în care se efectuează procese chimice. Ele sunt prevăzute după caz cu: sisteme de amestecare, mantale sau serpentine de răcire sau încălzire și proiectate pentru temperaturile, presiunile și

Scanned with OKEN Scanner

mediile de lucru. În fig. 29 este dată schema unei autoclave.

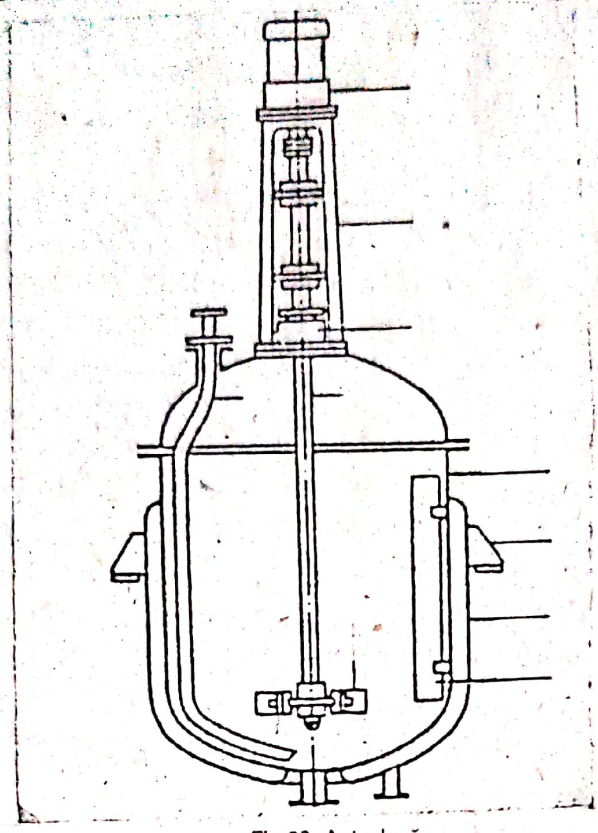


Fig.29. Autoclavă

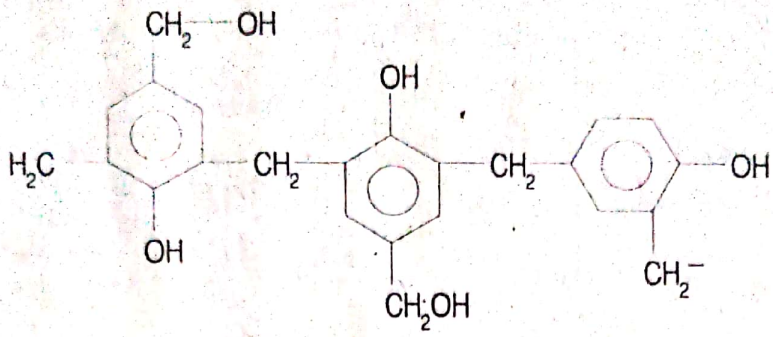
Legendă: 1. Corp; 2. Motoreductor; 3. Sprijin; 4. Etanș; 5. Arbore; 6. Sistem de amestecare; 7. Protector; 8. Manta; 9. Suporți de sprijin; 10. Conductă pentru amestecarea prealabilă.

Azot, N, element chimic cu caracter nemetalic, Z = 7; M = 14,0067. Se găsește în aerul atmosferic în proporție de 4/5; industrial se obține prin distilarea fracționată a aerului lichid. Gaz biatomic, incolor, fără miros,. t_t = -195,8 °C, t_t = -210 °C. În industria de prelucrare a hidrocarburilor se folosește pentru inertizarea instalațiilor (analiza tipică a azotului folosit la inertizarea instalațiilor în care există catalizatori pe bază de platină este: azot min. 99,7% vol; CO max. 20 ppm; CO_2 max 20 ppm; alți compuși ai carbonului max. 5 ppm; cloruri max. 1 ppm; apă max 5 ppm; hidrogen max. 20 ppm; oxigen max. 5 ppm). Denumirea de azot, dată de Lavoisier (1773) provine de la cuvintele grecești a "fără" și zoon "viață". Mulți oameni care au intrat în aparate inertizate cu azot, fără mască de protecție și fără a fi în posesia buletinelor de analiză de la laborator, care să indice prezența de min. 20% vol. oxigen, au decedat.

Scanned with OKEN Scanner

bachelită, produs macromolecular sintetic obținut prin policondensarea fenolului cu aldehidă formică. Există în următoarele forme:

- bachelită A, rezolul, rășină de culoare galbenă termoplastică având următoarea structură: [5]



solubilă în alcool cu formare de lac de bachelită;

- bachelita B, rezitol, termoplastică, insolubilă în acetonă, intermediară între bachelita A și bachelita C;
- bachelita C, rezită, slab colorată, termorigidă.

barită, sau baritină, $BaSO_4$ - sulfat de bariu (v. minerale).

Bariu - v. metale.

bauxită, v. minereuri.

bază, 1). substanță care prin disociere, în soluții apoase pune în libertate ioni hidroxil: OH^- (după Arrhenius, S). 2). substanță capabilă să adiționeze un proton (după Brönsted și Lowri). 3). substanță, moleculă sau ion care cedează o pereche de electroni (după Lewis). După tăria lor (apreciată prin valoarea gradului de disociere), bazele se clasifică în baze tari ex.: NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ etc. și baze slabe ex.: amoniacul, amine etc. (parțial ionizate). După aciditatea lor (adică după numărul ionilor OH^- pe care molecula unei baze îi poate pune în libertate, în soluție apoasă, bazele se clasifică în monoacide (NaOH, KOH, NH_4OH); biacide ex. $Ca(OH)_2$ și triacide ex. $Al(OH)_3$. Pe baza comparării stabilității complecșilor: acid-bază (A + B ⇄ A:B; în care: A - acid Lewis, B - bază, A:B - complex acid-bază), în raport cu H^+ și CH_3Hg^+, respectiv în raport cu F^- și I^-. După tăria lor, bazele pot fi: tari, intermediare și slabe. În tabelul 24 este dată gruparea bazelor.

Tabelul 24. **Gruparea bazelor după tăria lor.** [48]*

tari	intermediare	slabe
H_2O, OH, CH_3COO, ROH, RO, R_2O, NH_3, RNH_2, N_2H_4, F, Cl, ClO_4, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N, N_3, NO_2, SO_3^{2-}, Br	H, I, CN, CO, R_3P, $(RO)_3P$, R_3As, R_2S, RSH, RS, SCN, $S_2O_3^{2-}$, R, C_2H_4, C_6H_6

Notă:* Nu au fost reprezentate sarcinile electrice corespunzătoare acestor baze.

Cele mai tari baze: F^- și OH^-, cele mai slabe baze: I^- și H^-.

SUPERBAZELE sunt substanțele care au funcția bazică (măsură a bazicității) mai mare de 6. Din categoria superbazelor fac parte: Rb_2O cu H = 26,5; CaO cu H = 26,5; SrO cu H = 26,5; MgO–NaOH cu H = 26,5; MgO–Na cu H = 35; Al_2O_3–Na cu H = 35; Al_2O_3–NaOH–Na cu H = 35.

baze organice, compuși organici, care acceptă protoni în reacțiile chimice. Capacitatea de ionizare a bazelor organice se caracterizează prin constanta de ionizare a acizilor conjugați: pKa. Bazele organice, comparativ cu bazele solubile, au avantajul că pot fi folosite în medii anhidre.

bentonite, grup de silicați de aluminiu, coloidali, hidratați, cu conținut variabil de oxizi: de magneziu, de fier etc. Montmorillonitul reprezintă o bentonită folosită ca masă de filtrare, decolorant, adsorbant, emulgator, material de umplutură, stabilizator pentru vopsele.

Benzaldehidă, C_6H_5CHO, M = 106,12; t_t = -26 °C; t_f = 179 °C; d_4^{20} = 1,0477; n_D^{20} = 1,5455; C^o_p = 171,4 kJ/(mol K) (15-30 °C); t_{cr} = 412 °C; pr.vap. = 146 Pa (30 °C); σ = 40 mN/m; σ_e = 9,25·10^{-30} C.m(25 °C); ε = 17,8; ΔH^o_{vap} = 39,7 kJ/mol; ΔH^o_{arc} = -3540 kJ/mol; lichid fără culoare, care se îngălbenește, prin depozitare, cu miros de migdale amare, solubilă în: alcool, eteri și alți solvenți organici. Solubilitatea în apă: 0,3%.

Benzen, C_6H_6, hidrocarbură aromatică, mononucleară prima din seria arenelor; M = 78,11; t_t = 5,53 °C; t_f = 80,1 °C; d_4^{20} = 0,879; n_D^{20} = 1,5011; η = 0,6468 MPa.s (20 °C); ΔH^o_f = 9,843 kJ/mol; ΔH^o_{vap} = 30,77 kJ/mol; ΔH^o_{arc} =

Scanned with OKEN Scanner

-3303,72 kJ/mol; ΔH°_{form} = -82,98 kJ/mol; S°_{298} = 269,38 J/mol·K; t_{crit} = 289,5 °C; p_{cr} = 4,91 MPa. Lichid fără culoare, cu miros caracteristic, solubil în apă 0,073% gr. (25 °C), solubilitatea apei în benzen 0,05% (la 26 °C). Benzenul formează amestecuri azeotrope cu următoarele substanțe din tabelul 25:

Tabel 25. **Amestecuri azeotrope ale benzenului cu diferite substanțe.**

	t, °C	Conținut de benzen, %masă
Apă	69,8	91,0
Acid fumaric	71,0	67,0
Metanol	58,0	62,0
Etanol	67,93	62,5
Propanol	77,1	83,1
Izopropanol	71,9	66,2

Molecula de benzen are următoarea structură: între cei șase atomi de carbon ai ciclului hexagonal, există legături între atomii de carbon în stare de hibridizare (sp^2) și între carbon și hidrogen (C–H) prin electroni σ, fiecărui atom de carbon îi mai rămâne câte un electron necuplat (în total șase). Dacă acești electroni "s" s-ar cupla doi câte doi, ar da naștere la trei duble legături de tip alchenic. În jurul nucleelor cărora le aparțin, acești electroni descriu însă orbitali p (bilobari), care se cuplează într-un nor comun, de o parte și de alta a ciclului. Rezultă un orbital molecular de tip π extins, omogen pe întreaga moleculă. În fig. 30 este dată structura moleculei de benzen.

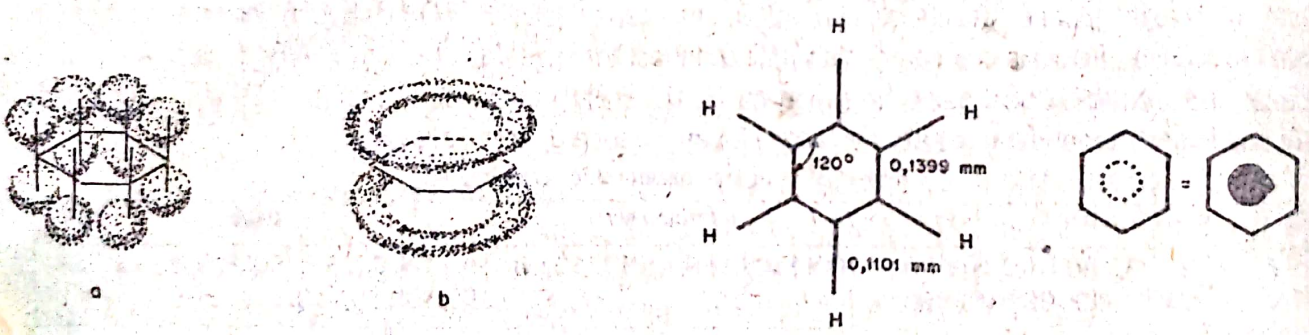
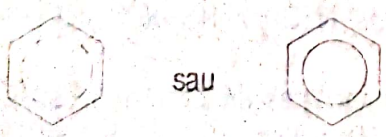


Fig. 30. Structura moleculei de benzen



Cuplarea celor șase electroni, printr-o simetrie perfectă (ca urmare a distribuirii perfecte a norului de electroni π), conferă moleculei o stabilitate deosebită, respectiv caracterul aromatic. Din aceste considerente reprezentarea nucleului benzenic (conform mecanicii cuantice) se face printr-un hexagon regulat, în care liniile pline simbolizează legăturile σ, iar cercul interior (desenat cu linie continuă sau punctată), reprezintă electronii π, uniform repartizați în întregul ciclu (această reprezentare înlocuiește simbolizarea folosită de Kekulé cu trei duble legături); căldura de formare a benzenului este mai mică decât în cazul în care molecula ar fi formată din trei duble legături în ciclu. Benzenul se obține din benzina de distilație atmosferică prin reformare catalitică, extracție și fracționare (v. reformare catalitică și extracție), din GPL prin ciclizare (v.ciclizare) și din toluen și hidrocarburi alchil aromatice mai grele prin hidrodezalchilare. În fig. 31 se prezintă schema de flux a instalației de producere a benzenului din toluen și aromate grele, sub licență ABB Lummus Crest Inc [53]. Alimentarea se amestecă cu hidrogen și intră în reactor, în care au loc reacții de hidrodezalchilare și de disproporționare. Efluentul se răcește și se stabilizează în coloana (CI-1), după care este trecut prin turnul cu adsorbant (V-2) și se fracționează în coloana (CI-2). Toluenul nereacționat și/sau xilenii și hidrocarburile aromatice mai grele sunt recirculate. Randamentul de aromatice este

de 99% mol față de toluenul sau hidrocarburile aromatice grele din alimentare. Randamentele tipice sunt date în tabelul 26.

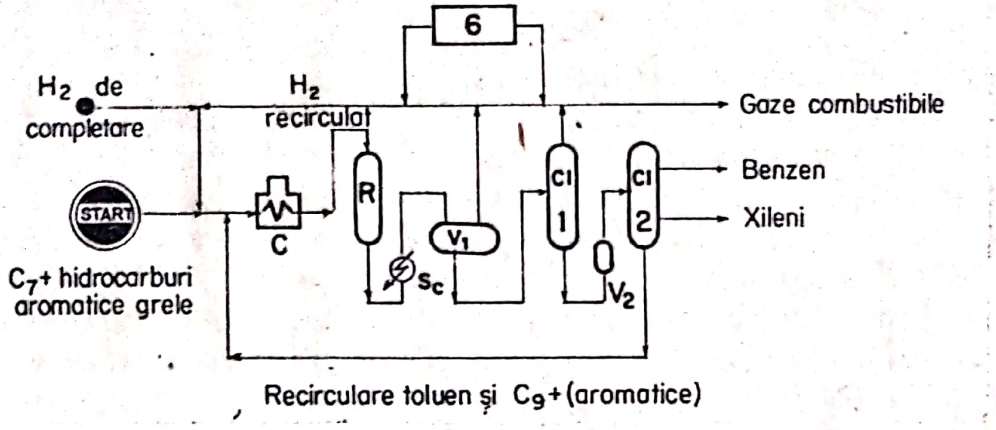


Fig. 31. Schema de flux a instalației de producere a benzenului din toluen și din hidrocarburi aromatice grele [53]

Tabelul 26. **Randamente tipice la dezalchilarea toluenului, folosind procesul Detol al firmei ABB Lummus Crest, Inc. [51].**

Alimentare, %gr.	Benzen	Xileni
Nearomate	3,2	2,3
Benzen	-	11,3
Toluen	47,3	0,7
Aromate C_8	49,5	0,3
Aromate C_9.	-	85,4
Produse %gr. din alimentare		
Benzen*	75,7	36,9
Aromate C_8**	-	37,7

* Punct minim de cristalizare, 5,45 °C

** Conținut maxim de hidrocarburi nearomatice 1000 ppm

Consumuri tipice de utilități pe m.c. de materie primă: 36,5 kWh, combustibil $2057 \cdot 10^3$ kJ, apă de răcire 1703 l, abur 41,1 kg. Investiția specifică: 19500 $/mc și zi. Benzenul este un lichid incolor, cu miros particular, insolubil în apă, solubil în solvenți organici; el însuși un bun solvent. În fig. 32 este dată evoluția producției mondiale de benzen. Până în anul 1999 cererile de benzen vor înregistra creșteri de 4,9% pe an [54].

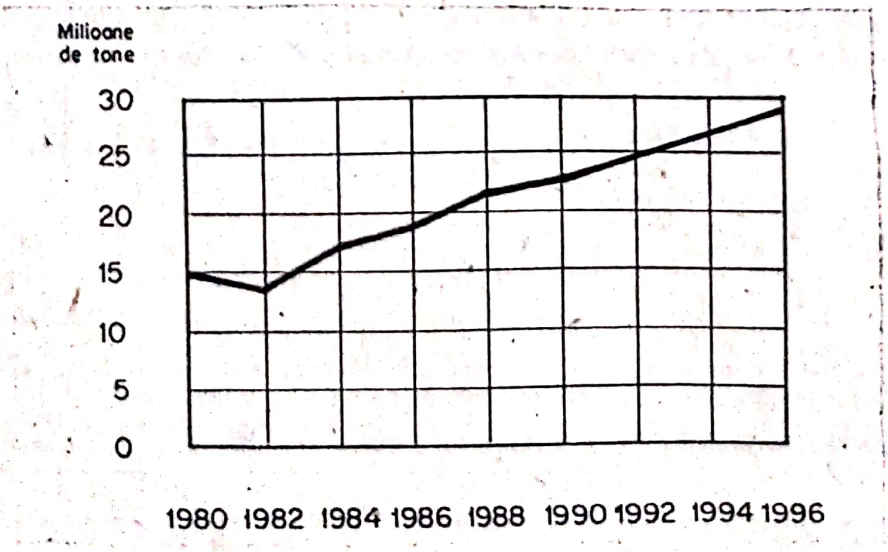


Fig. 32. Evoluția producției mondiale de benzen.

Scanned with OKEN Scanner

Consumul mondial de benzen va ajunge la 38,2 milioane tone în 1999 [134].

benzidină, $C_{12}H_{12}N_2$, H_2N NH_2, M = 184,11; t_t = 128 °C; t_f = 401 °C: substanță solidă folosită la fabricarea coloranților și în diferite sinteze.

benzil, 1). $C_6H_5–CO–CO–C_6H_5$, dicetonă 1-2 aromatică, M = 210,22; t_t = 95 °C, se descompune la 346 °C;
2). $C_6H_5–CH_2$ - radical monovalent provenit de la toluen prin îndepărtarea unui atom de H din catena laterală;
3). $C_6H_5–CH_2^{\cdot}$, radical liber, cu viață scurtă, care apare ca intermediar în unele reacții chimice.

benzină, amestec de hidrocarburi $C_4–C_{12}$, care distilă în intervalul de temperaturi de ~ 35÷200 °C. Benzina de distilare atmosferică în principal se comercializează sub denumirea de nafta și se supune prelucrării secundare în vederea fabricării benzinelor superioare, a hidrocarburilor aromatice (v. reformare catalitică) si a pirolizării în vederea producerii etilenei (v. piroliză). Benzinele comerciabile auto și avio trebuie să satisfacă o serie de condiții de calitate pentru funcționarea în condiții optime a motoarelor și pentru protecția mediului înconjurător. Sunt prevăzute măsuri pentru reformularea benzinelor care să conducă la reducerea emisiilor poluante, așa cum rezultă din tabelul 27 [31].

Tabelul 27. **Reducerea emisiilor de compuși poluanți ca urmare a reformulării benzinelor.**

Denumire	Efectele ce se obțin prin respectarea noilor condiții de calitate a benzinelor, comparativ cu situația existentă							
	CO	HC	NO_x	Ozon	Benzen	Butadienă	Formaldehidă	Acetaldehidă
Reducerea hidrocarburilor aromatice la max. 25% vol.	-13 %	-6%	=	=	-	=	+	+
Reducerea conținutului de benzen la max. 1,5% vol.	-	-	=	=	-	=	+	+
Reducerea conținutului de olefine la max. 5% vol.	=	+6%	-6%	-10%	-	-	=	=
Creșterea conținutului de MTBE la 15% vol.	-11%	-5%	=	=	=	=	+	=
Reducerea temp. la care distilă 90% vol. la 138 °C	=	-22%	+5%	-10%	-	-	-	-
Reducerea conținutului de sulf la max. 0,15 ppm.*								

Notă: = neschimbat; - se reduce; + creștere. HC - hidrocarburi; * - Ceea ce va reduce considerabil emisiile de SO_2 în atmosferă

În tabelul 28 sunt date principalele condiții de calitate prognozată pentru benzinele comerciale.

Tabelul 28. **Principalele condiții de calitate prognozate pentru benzinele comerciabile.**

Condiții de calitate		Tipul benzinei:		
		auto de vară	auto de iarnă	de avion
Punct de fierbere °C, nu mai jos de:		35	-	40
10% vol. distilă la temp. °C		70	55	75 - 82
50% vol. distilă la temp. °C		115 - 120	100	105
90% vol. distilă la temp. °C		180	160	145
Final de fierbere max. °C		195	185	180
Presiune de vapori la 38 °C	mm Hg	360	500 -700	220 - 345
	kPa	48	66,7 - 93,3	29,3 - 46
Oxigen %gr. min.		2	2	2

Scanned with OKEN Scanner

Condiții de calitate	Tipul benzinei:		
	auto de vară	auto de iarnă	de avion
(COR + COM)/2 , min.	Regular 87 Premium 91	Regular 87 Premium 91	95
Benzen % vol., max.	1,5	1,5	1
Hidrocarburi aromatice % vol., max.	25	25	25
Sulf. ppm. max.	0,15	0,15	0,05
Plumb	lipsă	lipsă	lipsă
Temperatura de cristalizare , °C, max.	-60	-60	-60
Gume mg/100 mg, max.	2	2	2
Aciditate , alcalinitate	lipsă	lipsă	lipsă
Test de coroziune	rezistă	rezistă	rezistă

O pondere importantă în rețetele de fabricare a benzinelor o va avea metil-terț-butil-eterul care se prognozează să reprezinte ~ 10% vol. în benzinele auto (v. MTBE).

bicarbonat, denumire improprie din punct de vedere științific, a unui carbonat acid (HCO_3^-), hidrocarbonat.

bicromat de potasiu, $K_2Cr_2O_7$, M = 294.19. Substanță cristalină, roșie-portocalie, solubilă în apă, oxidant puternic.

bilanț energetic, bilanț al energiilor intrate într-un proces și al energiilor ieșite din proces. În fig. 33 se prezintă schema fluxurilor energetice ce intră și ce ies din rafinării și combinate petrochimice. O metodă de prezentare a bilanțurilor energetice, constă în întocmirea diagramei Sankey, în care suma modificărilor de energie ale unui sistem este egală cu zero (v. fig. 34). Diagrama Sankey are caracter cantitativ și nu face distincție între energia cu potențial de lucru și energia care, conform celui de-al doilea principiu al termodinamicii, nu poate fi transformată în altă formă de energie (fără potențial de lucru).

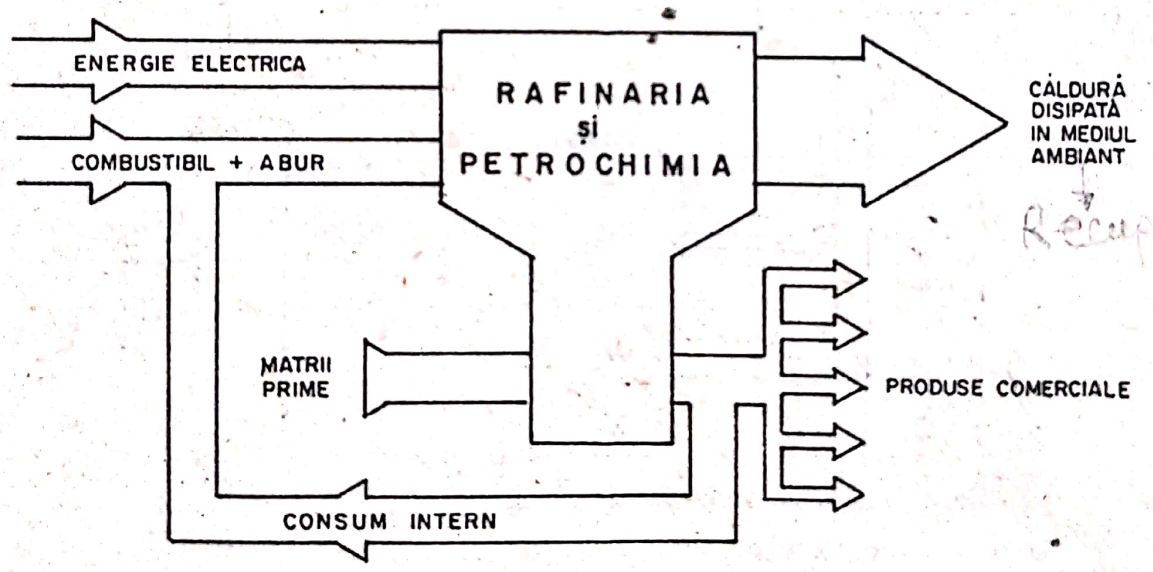


Fig. 33. Schema cu fluxurile energetice ce intră și ies din rafinării și combinate petrochimice: $\Sigma E_{intrate} = \Sigma E_{ieșite}$

bilanț exergetic, bilanț în care suma exergiei intrate este egală cu suma exergiilor ieșite din sistem, plus pierderile de exergie, așa cum se poate vedea din fig.35. În fig. 36 sunt prezentate principalele pierderi de căldură la diferitii consumatori din industria de prelucrare a hidrocarburilor și nivelele termice ale acestor pierderi.

biocatalizatori, compuși de natură proteică, fermenți care au rol de catalizatori în reacții biochimice, cu acțiuni specifice.

biocizi, substanțe care distrug organismele vii. În rafinării și combinate petrochimice se folosesc biocizi pentru distrugerea microorganismelor din circuitele de apă recirculată.

Scanned with OKEN Scanner

biomasă, produse agricole secundare, culturi vegetale și reziduuri organice care prin acțiunea bacteriană (respirație anaerobă) conduce la formarea metanului. Ca urmare a proceselor biologice anaerobe anual în atmosferă se degajă între 500-800 milioane tone de metan. Biomasa reprezintă o sursă potențială de combustibili.

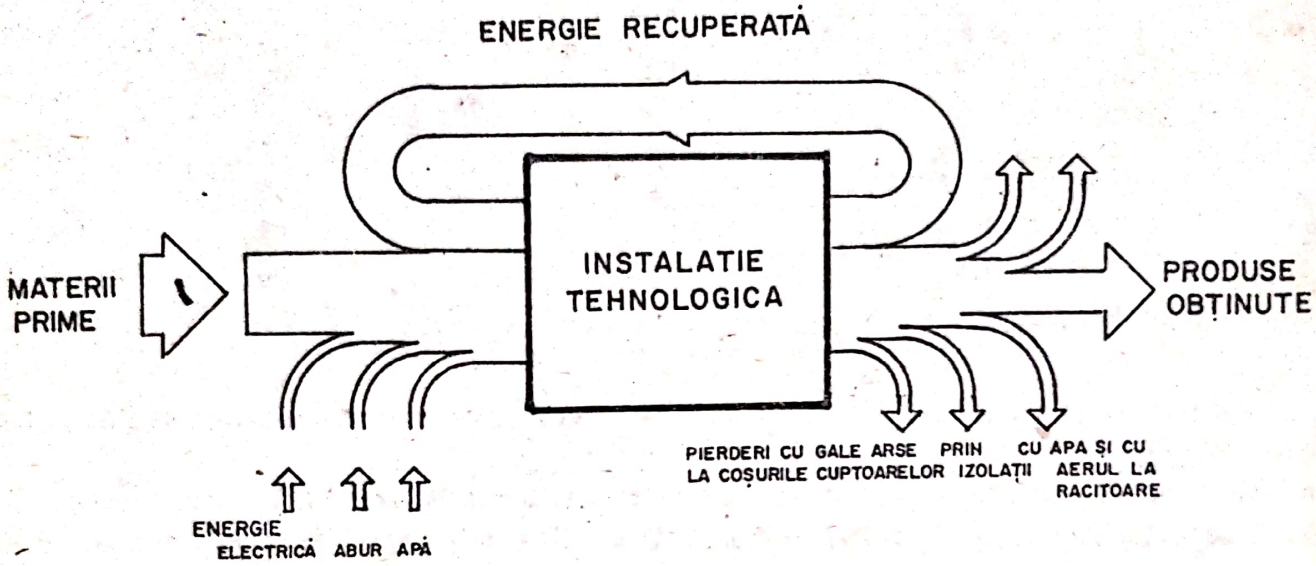


Fig. 34. Diagrama Sankey pentru o instalație

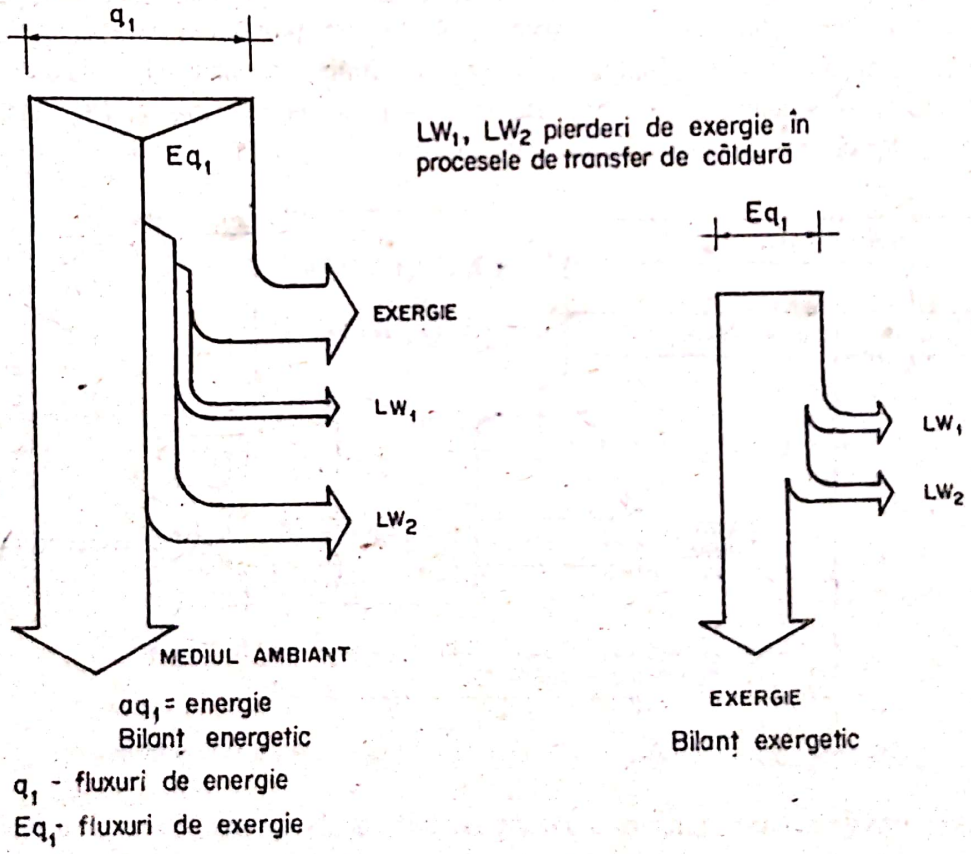


Fig. 35. Schemele de prezentare a bilanțurilor energetice și respectiv exergetice.

biotehnologii, procese tehnologice în care se folosesc microorganisme (în principal: bacterii și ciuperci), ca de exemplu: tratarea biologică a apelor reziduale; fabricarea bioproteinelor; desulfurarea biologică a produselor petroliere.

bitum, produs petrolier rezidual, obținut, de regulă, prin suflarea cu aer a reziduurilor asfaltoase. Principalele componente ale bitumului sunt: asfaltenele (cu M până la cca 5000), carbenele și petrolenele. În o serie de

Scanned with OKEN Scanner

bitumuri rutiere de diferite proveniențe s-au identificat: astfaltene 12 ÷ 30%, rășini între 25 ÷ 40%, uleiuri între 45 ÷ 60%, compuși cu sulf 0,5 ÷ 6%, cu oxigen și azot sub 1,5% și unele metale de ordinul ppm (vanadiu, nichel, fier etc) [11,100].

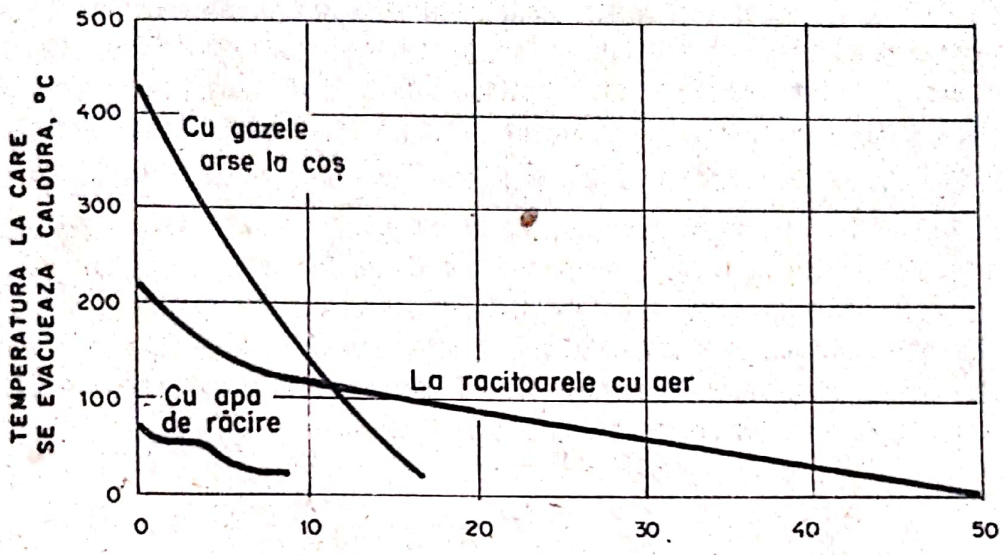


Fig. 36. Principalele pierderi energetice din industria de prelucrare a hidrocarburilor.

Tabelul 29. **Caracteristicile tipice a două bitumuri rutiere, obținute prin oxidare, din țițeiuri românești**

Parametrii de calitate ai bitumurilor	Proveniența bitumurilor din țițeiuri neparafinoase de:	
	Crișana	Muntenia
Punct de înmuiere I + B, °C	45	44
Ductilitate la 0 °C, cm	9	3
Ductilitate la 10 °C, cm	>100	>100
Punct de rupere, °C	-22	-15
Penetrație la 0 °C, zecimi de mm	19	16
Pierdere %, la 163, °C (după Sh)	0,16	0,37
Scăderea penetrației %, la 25 °C, (după Sh)	21,7	23,0
Indice de penetrație:	-0,47	-1,2
Compoziția:		
- asfaltene %	22,3	20,4
- rășini %	24,8	27,0
- uleiuri %	52,9	52,6
- sulf %	0,336	0,69
- parafină %	1,8	2,0
Continut de metale:		
Vanadiu, ppm	2,8	85
Nichel, ppm	27,6	67
Cupru, ppm	1,6	3
Fier, ppm	94,9	142
Sodiu, ppm	178,6	215
[illegible], °C	>230	>230

Scanned with OKEN Scanner

Prin dizolvarea în solvenți ca white spirit, petrol lampant, motorină și produse petroliere mai grele se produc bitumuri fluide (10% distilă până la 225 °C și la 360 °C distilă max. 50%) cu ductilitate de 60 cm (la 25 °C) și temp. de inflamare 65 -120 °C. Pentru aplicații la temperatura normală și pe suprafețe umede, deasupra punctului de îngheț al apei, bitmul se folosește sub formă de emulsie în apă, în special pentru drumuri [11, 100]. Bitumurile se obțin din reziduurile de la distilarea în vacuum a păcurei și din asfaltul rezultat de la dezasfaltare cu propan a reziduului de DV. Randamentul de bitum cu penetrație 100 la 25 °C se poate calcula cu relația: G = 4,9 k; G = V + 667 (ρ - 1,020); în care: G% gr. bitum raportat la țiței; k - cifra de cocs Conradson a țițeiului, %; V - % vol. reziduu raportat la țiței; ρ - densitatea reziduului kg/m^3. Bitumurile se pot produce discontinuu, caz în care oxidarea materiei prime are loc în blaz, în care, în masa de reziduu încălzit la temperaturi de ordinul a 390 - 410 °C, se introduce aer dispersat (și eventual acceleratori ai procesului de oxidare ca de ex. clorura de fier) și în instalații cu funcționare continuă, caz în care principalul utilaj este coloana de oxidare. În cazurile în care reziduul de la baza colonei de distilare în vacuum conține prea mult distilat, în instalația de bitum se prevede o coloană de distilare pentru condiționarea materiei prime, așa cum se prezintă în schema din fig. 37.

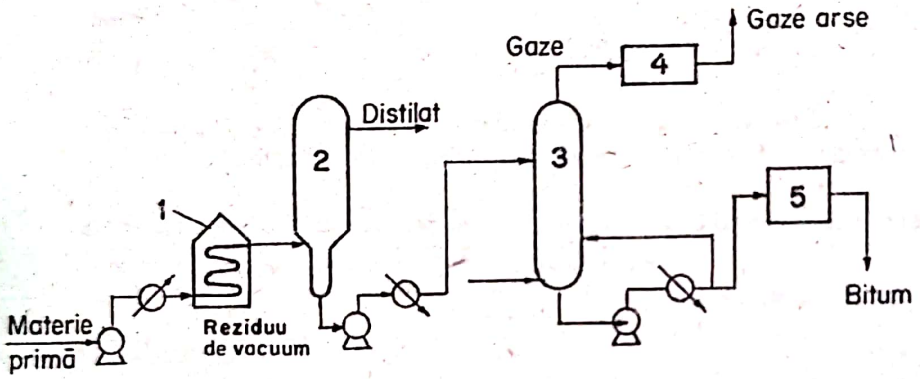


Fig. 37. Schema instalației de fabricare a bitumului.
Legendă: 1. cuptor; 2. coloană de distilare în vacuum; 3. coloană de oxidare; 4. incinerator pentru gaze reziduale; 5. vas pentru bitum.

În fig. 38 se prezintă schema unei coloane de oxidare continuă. Există rețete pentru fabricarea unor bitumuri cu cauciuc (exemplu STYRALF, fabricat de ELF-Franța) și cu polimeri, care asigură o rugozitate corespunzătoare șoselelor, previn deformarea termică în timp de vară și fisurarea în timp de iarnă. Aceste bitumuri asigură o plasticitate mai mare în domenii mai mari de temperaturi (Frass < -15 °C). Se reduce temperatura de fisurare, se îmbunătățește elasticitatea, se reduce îmbătrânirea. Prepararea bitumurilor cu polimeri se realizează prin amestecare fizică a bitumului de drumuri cu polimeri, în anumite condiții de lucru. Polimerul este de tip bloc, stiren-butadien S–B–S Viața normală a unui bitum rutier este de 1 milion de cicluri (treceri de autovehicule peste stratul de bitum).

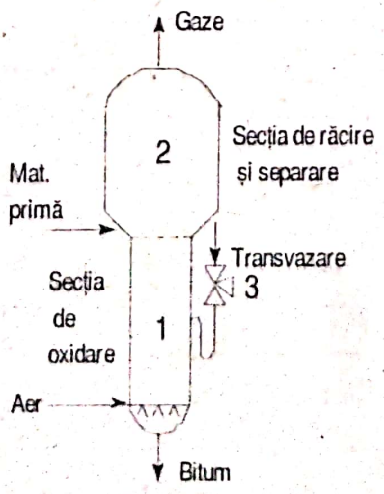


Fig. 38. Schema coloanei de oxidare continuă.

Scanned with OKEN Scanner

bloc de ulei, complex de instalații destinat prelucrării reziduului de la distilarea atmosferică a țițeiului în vederea producerii uleiurilor lubrifiante. În profilul blocurilor de ulei clasice intră următoarele instalații: distilarea în vacuum a păcurii, extracția selectivă cu diferiți solvenți, dezasfaltarea cu propan a reziduului de vacuum, deparafinarea uleiurilor solventate și hidrofinisarea. În fig. 39 se prezintă schema de flux a blocurilor de ulei clasice.

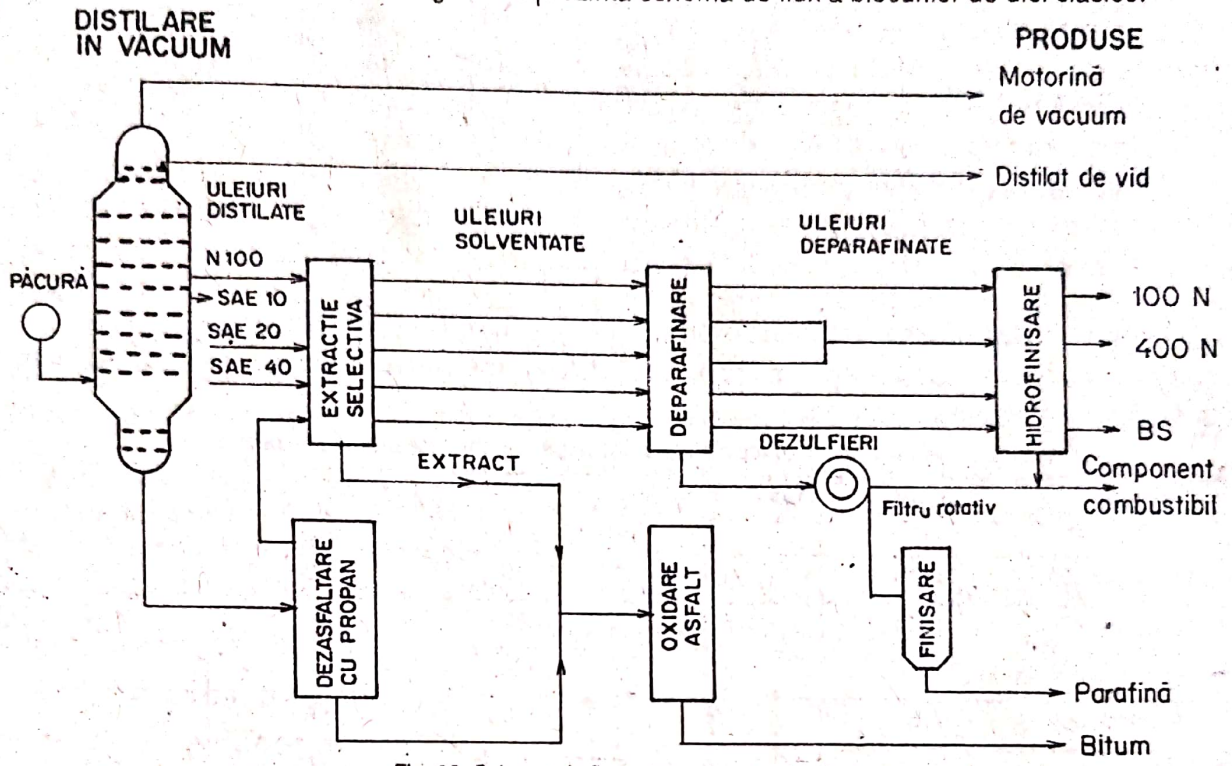


Fig. 39. Schema de flux a blocurilor de ulei clasice

O variantă mai modernă a blocurilor de ulei o constituie schemele care cuprind ca proces principal hidrocracarea distilatului de vacuum și eventual a uleiului dezasfaltat. Această variantă asigură o flexibilitate ridicată, permițând să se producă uleiuri lubrifiante prin prelucrarea unor țițeiuri neselecționate. În fig. 40 se prezintă schema de flux a unui bloc de ulei cu instalația de hidrocracare în profil.

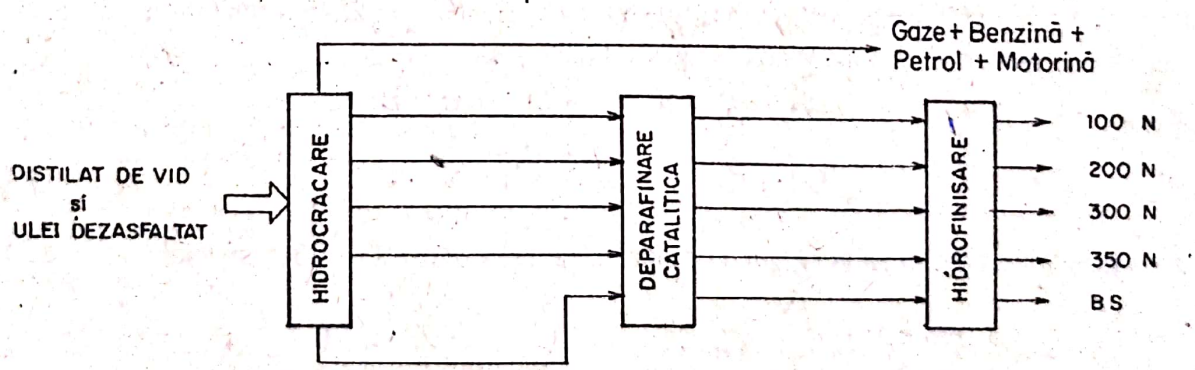


Fig. 40. Schema de flux a blocurilor de ulei prin hidrocrarcare și hidrodeparafinare.

Analizele uleiurilor solventate și a celor hidrotratate sunt date în tabelul 30.

Tabelul 30. **Analize comparative între uleiuri solventate și hidrotratate**

Caracteristici	U/M	Uleiuri solventate			Hidrotratate		
		5W	10W	20W	5W	10W	20W
Vâscozitate:							
- la 18 °C	c.St.	710	1690	5000	845	2070	5450
	°E	82	220	650	110	270	700
- la 38 °C	c.St.	21,85	35,6	65,5	29,85	51,2	85,1
	°E	3	4,8	8,5	4	6,6	11

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Butadienă-1,3

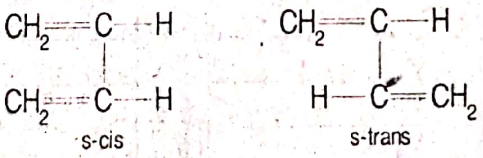
Caracteristici	U/M	Uleiuri solventate			Hidrotratate		
		5W	10W	20W	5W	10W	20W
- la 99 °C	c.St.	4,21	5,36	8,29	5,60	7,82	10,55
	°E	1,35	1,45	1,7	1,45	1,65	1,9
Indice de vâscozitate		107	106	104	137	125	114
Temp. de curgere	°C	-12	-9	-12	-18	-18	-18
Temp. de aprindere	°C	192	212	236	226	228	240
$\bar{M}$		368	415	517	444	521	535

- la extracția selectivă se folosesc solvenți ca de exemplu: fenol, furfurol, N-metilpirolidonă etc.
- la deparafinarea cu solvenți se folosesc: propan, MEC, toluen, metil-izobutilcetonă. În tabelul 31 sunt date caracteristicile tipice ale uleiurilor hidrocracate.

Tabelul 31. **Caracteristicile tipice ale uleiurilor neutrale, obținute prin hidrocracare.**

	gr. sp.	vâsc. c.St. la 100 °C	I.V.	Temp. °C cong.	Volatile % gr (NOACK)
100 N - Ulei neutral 100	0,848	4,5	115	-18	< 20
200 N - Ulei neutral 200	0,854	6,0	120	-18	< 10
300 N - Ulei neutral 300	0,856	8,5	122	-18	< 9
350 N - Ulei neutral 350	0,858	9	118	-15	< 10
BS - Bright stock	0,875	32	107	-15	< 3

Butadienă-1,3, divinil, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, M = 54,09; gaz fără culoare, cu miros neplăcut; t_t = -108,9 °C; t_t = -4,41 °C; d_{lichid} = 0,6211 g/cm³ (20 °C); n_D^{-25} = 1,4293; η_{lichid} = 0,29 MPa (-20 °C); p_{crit} = 4,32 MPa; t_{crit} = 152 °C; d_{crit} = 0,245 g/cm³; p_{vap} = 0,12 MPa, (0 °C); Cp_{lichid} = 2,23 kJ/(kgK) la -8,16 °C; Cp_{gaz} = 1,37 kJ/(kg K) la 0 °C; $\Delta H°_{for}$ = -110,2 kJ/mol; $\Delta H°_{top}$ = 147,7 kJ/kg; $\Delta H°_{vap}$ = 418 kJ/kg (-4,41 °C); $\Delta H°_{ard}$ = -2545 kJ/mol (5-50 °C); $S°_{298}$ = 278,7 (J/molK); solubilă în benzen. Există în formele: s-cis și s-trans:



Forma s-trans este mai stabilă la temperatura mediului ambiant și reprezintă 93-73% din totalul de butadienă.

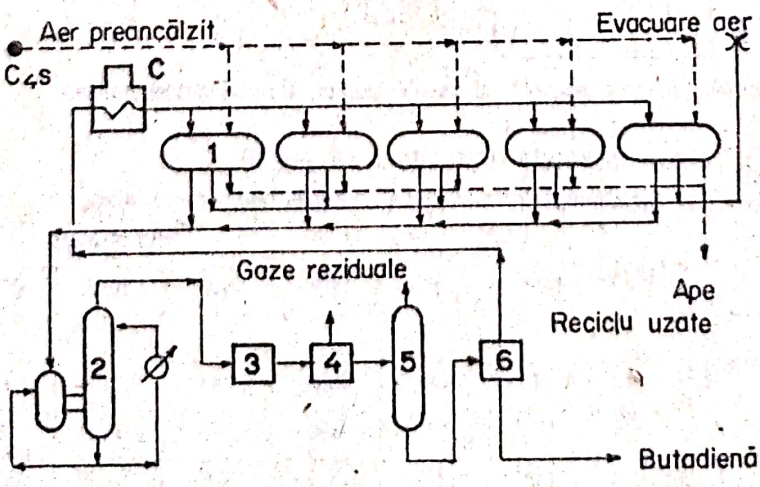


Fig. 41. Schema instalației Catadien de producere a butadienei. Licență ABB Lummus Crest. Inc. [53].
Legendă: C - cuptor; 1 - reactoare; 2 - coloană de răcire; 3 - compresor; 4 - refrigerare; 5 - stabilizare; 6 - coloană de extracție.

Butadiena-1,3 polimerizează ușor cu: stirenul, nitrații, cu eterii acrilici și metacrilici ai acizilor, cu compușii vinilici și metil vinilici ai izobutilenei și ai izoprenului ș.a.m.d. Industrial, butadiena se obține în principal prin: dehidrogenarea catalitică a normal butanului sau a normal butenelor; și prin separarea din fracția C_4 de la piroliză. Butadiena se poate produce din butan, amestec de butan-butene prin procesul ABB Lummus Crest. Inc. În fig. 41 este dată schema de flux a procesului Catadien pentru fabricarea butadienei din butan-butene. Procesul are loc într-o singură treaptă. Materia primă (formată dintr-un singur component sau din amestec de componenți) este încălzită (la temperatura de 540-660 °C) și introdusă în reactoare în paralel. Reactoarele lucrează în vacuum (100-200 mm Hg). Efluentul este răcit în coloana (2), în care se injectează lichid de răcire (quenche), după care gazele sunt comprimate (3), răcite și refrigerate în vederea recuperării (4) și stabilizate în coloana de stabilizare (5). Produsul este trimis în coloana de extracție (6), pentru recuperarea butadienei de înaltă puritate. Parafinele și mono-olefinele sunt recirculate în alimentare. Cocsul depus pe catalizator este ars ciclic. Succesiunea fazelor de: reacție, inertizare, regenerare, inertizare, reacție; se asigură cu ajutorul unui minicomputer, programat. Catalizatorul Catadien este un catalizator metalic, cu granule de formă cilindrică. Randamentul este de 60-85% gr. raportat la materia primă. Consumurile tipice de utilități pe oră la o instalație cu o capacitate de 90000 t/an butadienă din n-butan sunt: energie electrică 700 kWh; abur ~ 6 tone; combustibil $142411 \cdot 10^3$ kJ, apă de răcire ($\Delta T \cdot 11$ °C), $5,44 \cdot 10^3$ mc, apă demineralizată pentru cazane 22,3 mc; catalizator și chimicale 12 $/tona de produs. Investiția (exclusiv extracția) 1,71 $/t, an. Se prognozează o creștere a cererilor de butadienă până în anul 1998, de 3,2 %.

butani, hidrocarburi cu patru carboni în moleculă. În tabelul 32 sunt date unele proprietăți ale butanilor.

Tabelul 32. **Principalele proprietăți ale butanilor.**

Proprietăți	U.M.	normal butan	izo-Butan	1-butenă	2-butenă		izo-butenă
					cis	trans	
t_t	°C	-138,35	159,60	-185,35	-138,992*	-105,533	-140,33
t_f	°C	-0,5	-11,73	-6,25	3,718	0,88	-6,896
densitate lichid (20 °C)	g/cm³	0,5788	0,5572	0,5951	0,6213	0,6042	0,5942
n_D^{25} (lichid)	-	1,3326(20)	1,3514(-25)	1,3792	1,3946	1,3862	1,3811
p_{crit}	MPa	3,675	3,534	4,0226	4,205	4,1036	4,0003
t_{crit}	°C	152,01	134,98	146,4	162,43	155,48	144,75
d_{crit}	g/cm³	0,228	0,221	0,234	0,240	0,236	0,235
η lichid (la -10°C)	kPa, s	0,227	0,237	0,396	0,299	0,328	0,417
COR		95	100				
factor de compresibilitate	(300k, 0,98 MPa)	0,9684	0,9706				
presiune vapori	37,8 °C, MPa			0,396	0,299	0,328	0,417
C_p° (25 °C), gaz	kJ/(kg K)	1,678	1,667	1,52891	1,4087	1,5675	1,5905
S°_{298}	kJ/(kg K)	5,34	5,073	5,436	5,361	5,284	5,233
ΔH°_{for} (298,15 K)	kJ/mol	-121,6	-134,5	-0,12	-6,99	-11,17	-16,9
ΔH°_{ard} gaz (apă, lichid)	kJ/mol	-2878,52	-2871,65	-2717	-2710,23	-2704,79	-2700,02
ΔH°_{vap} (la t_f)	kJ/kg	0,369*	0,330*	391,18	416,74	406,18	394,78
$t_{autoaprindere}$	°C	405	462	384	-	324	465
limite de aprindere	%	1,8 - 9,1	1,8 - 8,4	1,6 - 10	1,7 - 9,7	1,7 - 9,7	1,8 - 9,6

Notă: * (la 298,15K)

Gaze incolore, insolubile în apă, solubile în alcooli.

butenă, -(1) (α-butilenă), $CH_3–CH_2CH=CH_2$, M = 56,11; gaz incolor, insolubilă în apă, solubilă în alcooli și alți dizolvanți. Se obține prin procese de cracare, piroliză și dehidrogenarea butanului. Se folosește pentru fabricarea

Scanned with OKEN Scanner

polietilenei de joasă densitate, a poliizobutilenei ș.a.

butenă -(2) (β-butilenă cis). $CH_3{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CH_3$, M = 56,11; gaz incolor, insolubilă în apă, solubilă în alcooli. Butena 2 reprezintă o materie primă prețioasă pentru alchilare în vederea producerii combustibililor pentru motoare. CMA = 0,15 mg/l; combustibil ce prezintă pericol de explozie. t_{infl} = -80 ÷ -30 °C.

butil, 1). $C_4H_9^-$, radical hidrocarbonat monovalent, provenit de la butanul normal prin eliminarea unui atom de hidrogen de la un atom de carbon primar. 2). $C_4H_9{\cdot}$, radical liber cu viață scurtă.

butil acrilați, $CH_2{=}CHCOOC_4H_9$, eteri butilici ai acidului acrilic, M = 128,17, lichide fără culoare cu miros pătrunzător neplăcut. În tabelul 33 sunt date unele proprietăți ale butil-acrilaților.

Tabelul 33. **Proprietăți ale butil acrilaților $CH_2{=}CHCOOR$, [48].**

Denumire	t_{top} °C	t_f °C/mm Hg	d_4^{25}	n_D^{25}	L_a %	t_{inf} °C	$t_{a.apr}$ °C	η MPa.s
n-butil acrilat $R = (CH_2)_3CH_3$	-64	147,4 35,5/10	0,8935	1,4156	1,5 - 9,9	40,5	267	0,9
izo-butil acrilat $R = CH_2CH(CH_3)_2$	-61	132,7 61-63/51	0,8840	1,4124	1,87 - 8	30	340	
Terț-butil acrilat $R = C(CH_3)_3$		120	0,8790	1,4080	-	18,9		

Scanned with OKEN Scanner

calcinare, operație de încălzire în condiții determinate, a unui amestec de substanțe în vederea îndepărtării compușilor volatili sau a distrugerii unor substanțe organice. Dintre procesele în condiții standardizate de calcinare din industria de prelucrare a hidrocarburilor menționăm calcinarea cocsului de petrol.

calculatoare numerice, dispozitive de memorare și de acționare a unor informații numerice, sub controlul omului. Programele pentru calcule și pentru optimizarea funcționării unor instalații reprezintă cheia utilizării calculatoarelor. Un program este format din instrucțiuni individuale pe care calculatorul le va recunoaște și le va respecta. Decizia luată de un calculator electronic constă în alegerea automată pe care acesta o face între două sau mai multe variante paralele ale programului ce i-a fost dat în prealabil. Astăzi este de neconceput proiectarea tehnologică fără utilizarea calculatoarelor. Calculele de distilare din taler în taler au fost printre primele aplicații de proiectare tehnologică (pentru amestecuri multicomponente se calculează datele: de entalpie și de echilibru pe fiecare taler) în funcție de temperatura talerului și de compoziția lichidului de pe taler. Temperaturile talerelor sunt în mod continuu și automat revizuite de calculator. Se efectuează bilanțurile termice și materialele în jurul fiecărui taler, (debitele de lichid și vapori fiind în mod continuu și automat revizuite de către calculator). Calculatoarele au o largă utilizare în domeniul transferului de căldură, a dimensionării schimbătoarelor de căldură, a optimizarii schimbului de căldură, etc. Modelarea unei rafinării constă în modelarea instalațiilor pentru obținerea unei eficiențe maxime prin prelucrarea unui țiței de o anumită calitate. Scopul principal al elaborării modelului unei instalații (prin stabilirea unui sistem de expresii matematice care să permită să se calculeze randamentele acelei instalații în funcție de parametrii care pot fi stabiliți inițial și/sau calculați într-o altă fază, în cadrul modelării rafinăriei), este de a permite alegerea, din mai multe variante, a acelei soluții care satisface toate condițiile de limită ale problemei, cu eficiență economică maximă.

calorimetrie, metodă de determinare a efectelor termice în decursul unui proces. În funcție de natura proceselor studiate, există calorimetre pentru: temperaturi scăzute, izoterme sau adiabate cu vas Dewar, umplut după caz cu He, H_2 sau N_2-lichid. Pentru determinări la temperaturi ridicate, calorimetrul se montează în cuptoare cu încălzire electrică.

capacitate calorică "C" reprezintă raportul dintre cantitatea de căldură "Q" și diferența de temperatură ΔT; $C = Q/\Delta T$. Capacitatea calorică se determină de regulă prin metode de încălzire intermitentă, mai rar prin încălzirea continuă.

- **capacitate calorică, medie** "$\bar{C}$" reprezintă raportul dintre cantitatea de căldură ΔQ, necesară în condițiile date, pentru a ridica temperatura unui corp de la t_1 la t_2 în intervalul respectiv de temperatură $\bar{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$. Capacitatea calorică a hidrocarburilor saturate gazoase se poate calcula cu relația: C_p=1,3314 + 10,8857 N în kJ/kmol·K; în care: N - numărul de atomi din moleculă. Capacitatea calorică medie a produselor petroliere lichide se poate calcula cu relațiile: $\bar{C}p = 1,444 + 0,00371\,(T - 273) \times (2,1 - \rho_{15}^{15})$ în kJ/(kg.k); $\bar{C}p = \frac{0,403 + 0,009t}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}(0,0547K_x + 0,5)$ în kcal/(kg °C); în care: T, t, temperaturi K și °C; K_x - factor de caracterizare. În figura 42 se dă relația dintre capacitățile calorice ale vaporilor de hidrocarburi cu densitatea și cu temperatura. Modelul simplu pentru calculul capacității calorice a gazelor și vaporilor are forma: $C_p^\circ = A + B\,e^{-C/T}$. Modelul a fost folosit pentru 34 hidrocarburi în domeniul de temperaturi de 200-6000 K; A, B, C - constante date în tabele pentru fiecare hidrocarbură [109].
- **capacitate calorică, molară**, produsul dintre capacitatea calorică și masa moleculară.
- **capacitate calorică, specifică**, sau căldura specifică "c" este limita căldurii specifice medii când intervalul de temperatură tinde către zero.

Caprolactamă, compus organic de tipul amidelor ciclice: $C_6H_{11}ON$, M = 113,16; t_t = 68,8 °C; t_f = 262,5 °C; d la 70 °C = 1,02 g/cm³; n_D^{70} = 1,4790; n_D^{20} (în soluție cu 50% apă) = 1,4795; v_{cr} = 339,5·10⁻⁶ m³/mol; t_{cr} = 750 și 805,7 K; p_{cr} = 47,62·10⁵ Pa; $C_{v\,al}$ = 0,00104 K⁻¹; C_p° = 1,67 kJ/(kg.K) la 60 °C; S°_{298} = 1,49 J/mol K; t_{inf} = 135 °C; $t_{a\,apr}$ = 400 °C; L_0 = 450 mg/mc; CMA = 10mg/mc; solubilă în apă, solvenți organici și acid sulfuric. Se poate produce din toluen grad nitrare, sub formă de fulgi sau topită, împreună cu cristale de sulfat de amoniu, prin procesul SNIA

Scanned with OKEN Scanner

BPD·SpA. În figura 43 se prezintă schema de flux a instalației de producere a caprolactamei.

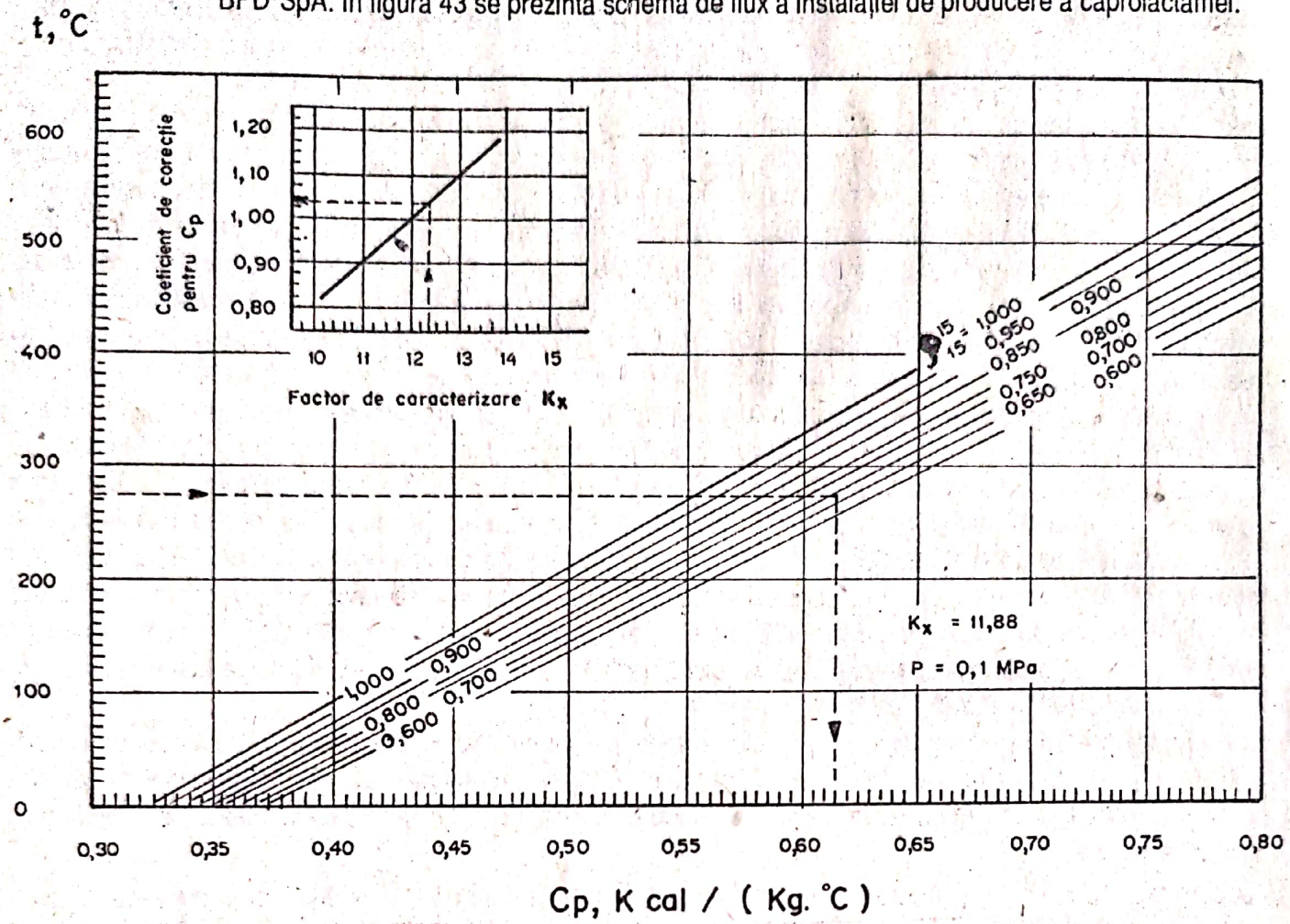


Fig. 42. Relația dintre capacitatea calorică a vaporilor de hidrocarburi, densitate și temperatură.

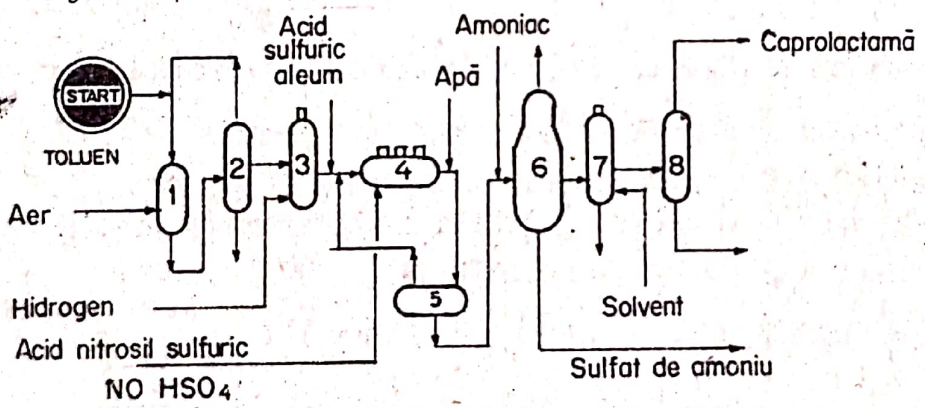


Fig.43. Schema de flux a instalației de caprolactamă [53].

Legendă: 1. Reactor de oxidare; 2. Coloană de fracționare; 3. Reactoare de hidrogenare; 4. Reactor cu mai multe trepte; 5. Vas; 6. Cristalizare; 7. Coloană de extracție; 8. Coloană de fracționare

Toluenul și aerul alimentează reactorul (1), în care are loc oxidarea la acid benzoic (la 160 °C și 1MPa). Produsul de reacție este format din acid benzoic 30%, soluție în toluen și o mică cantitate de produse secundare. În coloana de fracționare (2), se separă pe la vârf, toluenul care se recirculă la reactor, lateral se separă acidul benzoic, iar pe la baza coloanei se separă produsul secundar greu. Acidul benzoic este hidrogenat (sub presiune) în prezența catalizatorului de paladiu, în reactoare cu agitare (3), la 170 °C și 1,6 MPa. Conversia are loc printr-o singură trecere. Acidul ciclohexancarboxilic se amestecă cu acid sulfuric oleum și se introduce în reactorul cu mai multe trepte, în care, în reacția cu acid nitrosilsulfonic se convertește în caprolactamă. Acidul nitrosilsulfonic se produce într-o instalație convențională de oxidare a amoniacului, în care oxidul de azot este absorbit în oleum. Efluentul de reacție se diluează cu apă (5) și acidul ciclohexancarboxil nereactionat se recirculă în proces, în timp ce soluția de lactamă este dirijată în instalația de cristalizare (6), fiind neutralizată cu

Scanned with OKEN Scanner

amoniac. Sulfatul de amoniu cristalizat, de la bază și pelicula organică de caprolactamă de la vârf sunt recuperate și purificate prin extracție cu solvenți (toluen și apă) și prin fracționare continuă. Consumurile specifice tipice pe kg de caprolactamă sunt: toluen 1,08 kg ; hidrogen 0,8 Nm^3; amoniac 1,14 kg; sulf 0,9 kg; energie electrică 0,8 kWh; abur 11 kg; gaze combustibile 0,25 Nm^3; apă de răcire 0,6 m^3; apă răcită la temp. scăzută 0,13 m^3. Se mai obțin 3,5 kg sulfat de amoniu la 1 kg de caprolactamă. Investiția specifică pe tona de caporolactamă și an 2800 $ [53]. Caprolactama se folosește la producerea poli ε-caproamidei (se produce 83,6% din benzen, 12% din fenol și 4,4% din toluen).

caracter aromatic, ansamblul de proprietăți, datorate următoarelor particularități structurale: prezența unui ciclu; geometria plană a ciclului; existența unui număr de 4n+2 electroni π, capabili să se conjuge; caracterul continuu al conjugării electronilor π într-un orbital molecular. Compuși cu caracter aromatic: benzenul, hidrocarburile alchil aromatice și sisteme aromatice nebenzenice. În figura 44, sunt date unele dintre structurile aromatice nebenzenice.

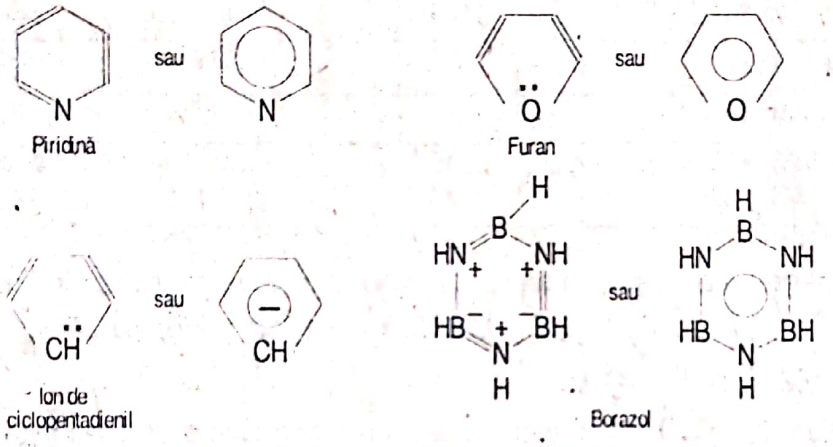


Fig. 44 Structuri aromatice nebenzenice. [5]

carbene, 1) compuși ai carbonului bivalent cu formula generală: CRR' în care R,R': H, halogen, rezidiu organic ș.a. Carbenele se caracterizează prin prezența la atomul de carbon central a doi orbitali nelegați ai moleculei cu doi electroni liberi. Există și carbene în care un orbital este ocupat cu doi electroni și cel de-al doilea orbital este liber, și carbene triplet cu doi orbitali moleculari cu câte un electron. Carbenele au o capacitate ridicată de reacție. 2) carbene organice, compuși prezenți în țiței.

carboioni, ioni organici, care pot fi: **carbanioni**, formați prin: desprinderea cationului de metal de la compușii metaloorganici și prin desprinderea protonului de la compușii organici (ex: CH_3^-; $C_2H_5^-$, etc.) și **carbocationi**, formați prin adiția unui proton la o olefină: $R–CH=CHCH_3 + H^+ \rightarrow R–\overset{+}{C}H–\dot{C}H–CH_3$. În procesele de cracare catalitică, sursa de protoni o reprezintă catalizatorii. Carbocationii au orbitalul exterior incomplet, ceea ce le conferă o mare activitate. Prin interacțiunea cu hidrocarburile din mediul de reacție, în procesele de cracare catalitică, se formează o nouă moleculă și un nou carbocation, ca de exemplu:

$$RCH_2CH_3 + CH_3\overset{+}{C}HCH_3 \rightleftharpoons R\overset{+}{C}HCH_3 + CH_3CH_2CH_3$$

Carbocationii cu masă moleculară mare se descompun într-un carbocation mai mic și o hidrocarbură nesaturată.

$$RCH_2CH_2-\overset{+}{C}H-R \rightleftharpoons R\overset{+}{C}H_2 + CH_2=CH-R$$

Carbocationii care nu intră în reacție imediat, suferă izomerizări interne:

$$R-CH_2-\overset{+}{C}H_2 \rightleftharpoons R-\overset{+}{C}H-CH_3$$

iar izomerii secundari, izomerizează în izomeri terțiari, stabilitatea la izomerizare crescând de la "ionul primar" la "ionul terțiar" [21]:

$$R\overset{+}{C}H_2 < RC\overset{+}{H}R < R-\overset{+}{\underset{R}{C}}-R$$

În figura 45 este dat modul de reprezentare tipică a unui carbocation.

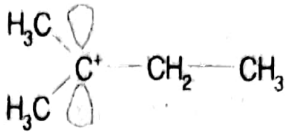


Fig. 45. Modul de reprezentare a carbocationului.

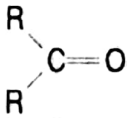
carbonați, săruri ale acidului carbonic. Există: carbonați acizi cu anion HCO_3^- (denumit impropriu în trecut bicarbonat); și carbonați neutri cu anion CO_3^{2-}. În tabelul 34 sunt date proprietățile unor carbonați anorganici.

Tabelul 34 **Proprietățile unor carbonați anorganici.**

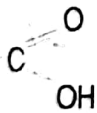
	Na_2CO_3	$CaCO_3$	$FeCO_3$
t_t °C	857	1327(sub presiune de CO_2)	-
C_p° J/(molK)	112,3	83,5	83,3
ΔH°_{for} kJ/mol	-1129,2	-1206,6	-738,2
S°_{298} J/mol K	135	91,7	95,4
Solubilitatea în apă (g în 100 g)	50,15 (25 °C)	0,0015 (25 °C)	0,0067 (20 °C)

carbonați organici, eteri complecși ai acidului carbonic, aciclici și ciclici ca de exemplu: dimetilcarbonat $(CH_3O)_2CO$, având d_4^{20} = 1,0702; t_t = 0,5 °C; t_f = 90,6 °C; n_D^{20} = 1,3687; vinilencarbonat **OCH=CHOCO** cu d_4^{25} = 1,3541; t_t = 20 °C; t_f = 162 °C; n_D^{20} = 1,4190.

carbonil, grupă funcțională **>C=O**, în care atomii de carbon și oxigen sunt legați între ei prin legături π și σ. Unghiul de valență este egal cu 120°. Lungimea legăturii C=O = 0,123 nm.



Datorită electronegativității mari ai atomului de oxigen, legătura grupei carbonil este puternic polarizată. Energia legăturii C=O = 692-733 kJ/mol. Principalele grupe de substanțe carbonilice sunt: aldehidele și cetonele.

carboxil,  grupare funcțională trivalentă în care atomul de carbon are hibridizarea "sp^2". Prezența sa în moleculele organice generează clasa de substanțe denumite acizi carboxilici.

catalizatori, substanțe care modifică vitezele unor reacții chimice (uneori de mii sau zeci de mii de ori) și în final se regăsesc neschimbate în produsele de reacție sau în reactoarele în care au avut loc reacțiile. Ei nu modifică efectul termic al reacțiilor și nici nu deplasează starea de echilibru termodinamic al reacțiilor. Principalele cerințe pentru catalizatorii industriali sunt: activitatea reflectată prin creșterea vitezei de reacție și nivelul de conversie; selectivitatea pentru obținerea unor randamente maxime în produsele dorite, rezistența și stabilitatea pentru a realiza cicluri de funcționare îndelungată, să nu fie toxici și să nu genereze substanțe poluante etc. Există o mare diversitate de catalizatori folosiți în industria de prelucrare a hidrocarburilor. Catalizatorii aluminosilicați, sunt oxizi de siliciu și aluminiu cu mai multe molecule de apă, care se obțin prin coprecipitare [21]:

$$3Na_2SiO_3 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 7(Na_2O \cdot 3SiO_2) + Al_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$$

$$3Na_2SO_4 + Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 7(Na_2O \cdot 3SiO_2) + Al_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12SiO_2 + 6Na_2SO_4 + 3H_2O$$

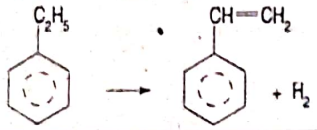
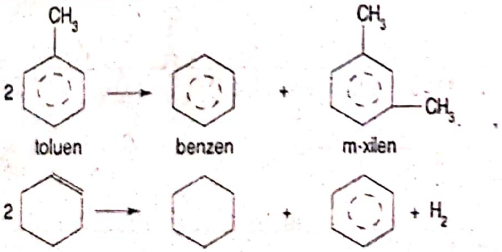
Pentru creșterea activității, sodiul din aluminosilicați, se înlocuiește cu alte grupe, prin schimb ionic. Prin atomizare se obțin catalizatori microsferici, pentru cracarea catalitică [21].

În tabelul 35 sunt dați unii catalizatori folosiți în industria de prelucrare a hidrocarburilor.

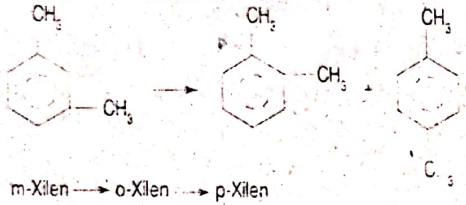
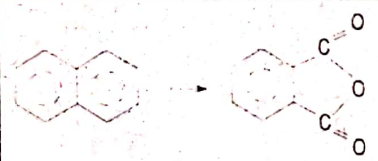
În ultimii ani s-au înregistrat progrese remarcabile în fabricarea unor catalizatori în special a celor zeolitici, [3, 67, 104, 122, 129].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 35. **Unii catalizatori folosiți în procese de prelucrare a hidrocarburilor.**

Nr. crt.	Procesul Tipul reacțiilor	Materii prime Exemple de reacții	Catalizatori și unele caracteristici fizico-chimice	Produse obținute și unele condiții de calitate
1	Alchilare izoparafine cu olefine	izobutan, izopentan și olefine: C_3, C_4, C_5	acid fluorhidric concentrat, acid sulfuric concentrat	benzine auto și benzine avio cu COM 92 și COR 98-100
2	Aromatizare (dehidrociclizare)	benzine de DA, $C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4H_2$	platină (~ 0,3%) pe suport de alumină, γ Al_2O_3; H_2PtCl_6 sau η Al_2O_3	Hidrocarburi aromatice
3	Cracarea catalitică a fracțiilor petroliere	distilate grele și produse petroliere reziduale	aluminosilicați; zeoliți Al_2O_3 = 10-17%; SiO_2 = 74-90%; Fe_2O_3 = 0,1-2,3%; MgO = 0,01-4,3%; TiO_2; CaO; Na_2O; K_2O	benzine cu COR 92-94, motorine, GPL
4	Deshidratare a) fără modificarea dimensiunii moleculei	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ $CH_3CONH_2 \rightarrow CH_3CN + H_2O$	Al_2O_3; La_2O_3; WO_3; ZnO; caolin, K_2SO_4; KOH	olefine, ceanură de metil
	b) cu condensare	$2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$	oxizi cu proprietăți acide (Al_2O_3, ThO_2), alumo-silicați; H_3PO_4 pe suport	eteri complecși
5	Dehidrogenare (hidrocarburi parafinice, monoolefine, naftene, alchil-aromate), alcooli	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2$ $C_4H_8 \rightarrow C_4H_6$ $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6$ 	Pt, Ni, Pd, CuO, Cr_2O_3, WS_2	olefine C_3-C_5, butadienă, aldehide și cetone, stiren, izopropil-benzen, DVB, PMS, AMS, DIPEB
6	Disproporționare	 toluen benzen m-xilen	Pt, Ni, Pd	benzen, xileni, ciclohexan
7	Hidrocracare (hidrogenare distructivă)	fracții petroliere distilate și produse petroliere reziduale $C_{20}H_{42} \xrightarrow{+H_2} 2C_{10}H_{22}$	oxizi și sulfuri cum sunt: MoO_3, WS_2	benzină nafta, petrol turboreactor, motorină Diesel, combustibili fără sulf, uleiuri cu indici de vâscozitate ridicați
8	Hidrofinare și hidrotratate	nafta, petroluri, motorine, distilat de vacuum, uleiuri	oxizi, sulfuri, cum sunt: Cr_2O_3; MoO_3, WS_2, NiS cu $d_{aparentă}$ = 0,7-0,8 g/ml; $d_{efectivă}$ = 1,27; supr.sp. = 150-800 m^3/g; vol.mediu al porilor = 0,25-0,43; $d_{mediu\ al\ porilor}$ = 3-70 nm	produse hidrofinate

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Procesul Tipul reacțiilor	Materii prime Exemple de reacții	Catalizatori si unele caracteristici fizico-chimice	Produse obținute și unele condiții de calitate
9	Hidrogenarea compușilor nesaturați	$C_nH_{2n} + 5H_2 \rightarrow C_{10}H_{18}$	oxizi, sulfuri, cum sunt: CuO, Cr_2O_3; $ZnOCr_2O_3$, MoO_3, Ni, Pt, Pd, WS_2, NiS	hidrocarburi saturate
10	Izomerizarea hidrocarburilor saturate, a olefinelor și a alchil-aromaticelor	$nC_4H_{10} \rightarrow iC_4H_{10}$ $nC_5H_{12} \rightarrow iC_5H_{12}$ butilenă 1 → butilenă 2  m-Xilen → o-Xilen → p-Xilen	platină, zeoliți ZSM, $nSiO_2$, Al_2O_3, Na_2O	izoparafine, butilene, orto și para xilen
11	Oxidare a) ușoară, nedistructivă, a compușilor organici	$C_2H_4 + 1/2O_2 \rightarrow CH_2-CH_2$ (O) $C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO$ $C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOH$	oxizi ai metalelor tranziționale: Ag, Cu, Cu_2O, Pt, CuO, V_2O_5	oxid de etilenă, aldehide, alcooli
	b) a compușilor organici ciclici (cu oxidarea distructivă a ciclului)		oxizi de: V, Fe, U, W, Mo	anhidridă ftalică
	c) oxidarea adâncă a compușilor organici	$C_nH_{2n-z} \rightarrow CO_2 + H_2O$	Pt, Pd, $CuAl_2O_4$, MnO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, Co_3O_4	generare de căldură
12	Oxidare parțială pentru producerea gazelor de sinteză	cărbune, produse petroliere reziduale	Ni, αAl_2O_3, CuO, ZnO	gaze de sinteză CO și H_2
13	Polimerizare	propilenă	$TiCl_3$, $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$	polipropilenă
14	Purificare gaze	gaze reziduale care conțin oxizi de azot și carbon	Cu, Cr	gaze nepoluante
15	Reformare catalitică	benzine hidrofinate și nafta de la hidrocracare	Pt cu diverși promotori, pe suporți de: γAl_2O_3 sau ηAl_2O_3	benzine cu COR 100 și concentrate aromatice
16	Sinteza alcoolilor din hidrogen și oxid de carbon	hidrogen și oxid de carbon	metale tranziționale: Co, Fe, Ni, cu adaos de ThO_2 ș.a.	alcooli

Scanned with OKEN Scanner

cataliză, *1).* Fenomen prin care se modifică viteza unei reacții chimice, datorat prezenței catalizatorilor. Cataliza poate fi pozitivă când mărește viteza de reacție, sau negativă când diminuează viteza de reacție. Dacă reactanții din sistem și catalizatorul se găsesc dispersați la scară moleculară, formând o singură fază (lichid, vapori sau gaz), cataliza este omogenă; când catalizatorul este insolubil în sistemul chimic pe care îl transformă și formează o fază distinctă, în cele mai multe cazuri, solidă; cataliza este eterogenă. *2).* Ramură a chimiei care se ocupă cu studiul metodelor de preparare a catalizatorilor și cercetează comportarea și specificitatea lor în desfășurarea proceslor chimice.

catene, lanțuri alcătuite din atomi de carbon și în care poate fi un element oarecare, cel puțin bivalent (ca de exemplu: oxigen, azot, sulf). O catenă poate cuprinde de la doi până la mai multe zeci de mii de atomi (în cazul produșilor macromoleculari). În figura 46 sunt date diferite tipuri de catene.

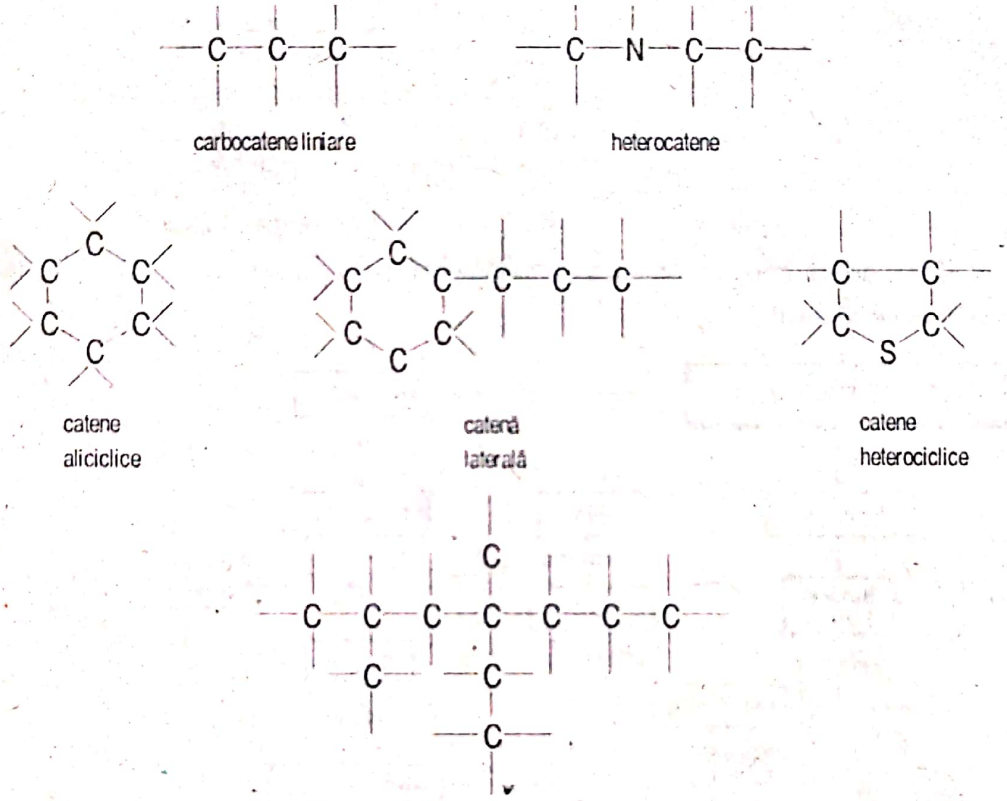


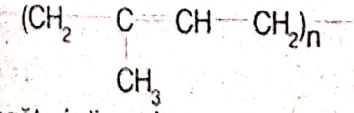
Fig. 46. Diferite tipuri de catene.

cation, ion mono- sau poliatomic, care poartă una sau mai multe sarcini pozitive. La trecerea curentului electric prin soluția unei sări, cationii sunt orientați spre catod.

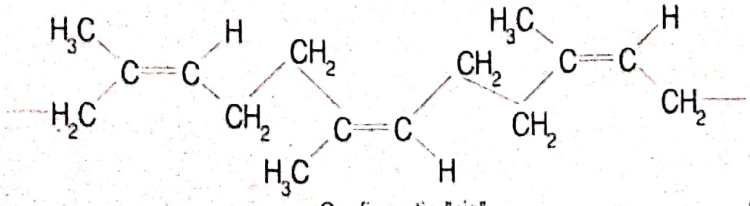
catod, polul negativ al unei pile electrice, al unei baterii, al unui tub de descărcare.

cauciuc, produs macromolecular natural sau sintetic, care face parte din grupul elastomerilor.

• **cauciuc natural**, $(-C_5H_8-)$, hidrocarbură macromoleculară de tipul poliizoprenic cu structură liniară de forma:



în care "n" poate atinge valori de ordinul 5000 (M 300.000). Datorită dublei legături din unitatea elementară, apar două configurații: *cis* și *trans* (pentru lanțul macromolecular poliizoprenic). Configurația *cis* corespunde cauciucului natural, iar configurația *trans* este proprie pentru gutapercă:



Configurația "cis"

• **cauciuc sintetic**, elastomeri cu proprietăți asemănătoare cauciucului natural obținuți sintetic prin polimerizarea

sau copolimerizarea anumitor monomeri cum sunt:

Monomer

$CH_2=CH-CH=CH_2$

Butadiena 1.3

Structura elastomerului

$(CH_2-CH=CH-CH_2)_n$

Cauciuc butadienic

Formula generală a cauciucului butadien stirenic:

$$[-\overset{1}{CH_2}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH_2}-]_n-[-CH_2-CR(C_6H_5)-]_m$$

R: "–H" sau "–CH_3". Monomerii copolimerizează în emulsii, sau în soluții:

$CH_2=CH-CH=CH_2$

Butadienă 1.3

$CH_2=CH-CN$

Acrilonitril

$(CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH)_n$

CN

Cauciuc butadienacrilonitrilic (Buna N. GR-N)

$CH_2=\underset{Cl}{C}-CH=CH_2$

Cloropren

$(CH_2-\underset{Cl}{C}=CH-CH_2)_n$

Cauciuc cloroprenic (Neopren, Nairit)

Cauciucul CAROM, se obține prin copolimerizarea butadienei, cu α-metil-stiren. În fig. 47 este dată schema de flux pentru fabricarea cauciucului Carom:

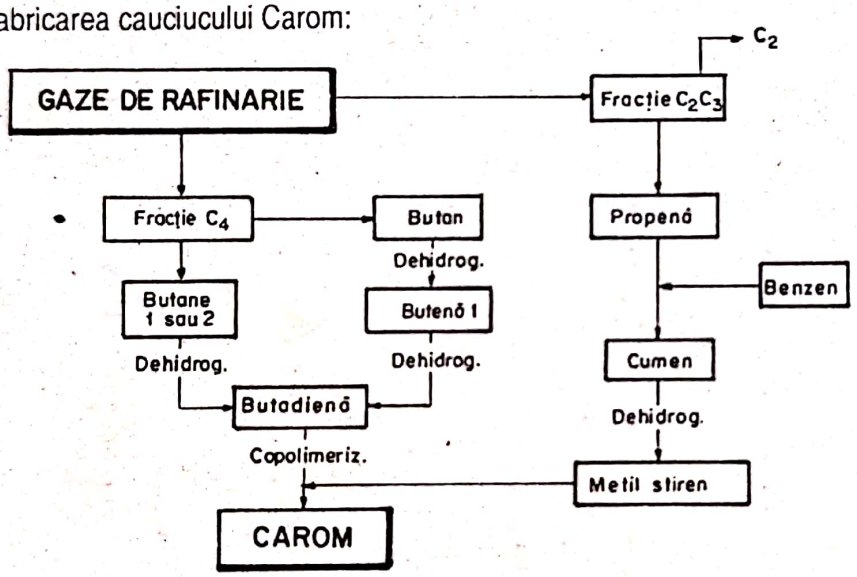


Fig. 47. Schema de flux pentru fabricarea cauciucului Carom [5].

$\overline{M}$: a cauciucului în emulsie ~ 10^5, cauciucurilor obținute în soluții = $1{,}5 \cdot 10^5$; indicele de polidispersare 4÷7 și respectiv 1,5÷2,0. În tabelul 36 sunt date unele proprietăți ale unor cauciucuri sintetice.

Tabelul 36. **Unele proprietăți ale unor cauciucuri.** [93]

Tipul de cauciuc sintetic	Compoziție	Proprietățile cauciucurilor vulcanizate (cu negru de fum)		
		Domeniul de temp. de utilizare °C	Ruperea la tracțiune kg/cm²	Alungire relativa %
Butadien sodic	butadienă	-52 ÷ +150	100 - 150	350 - 450
Butadien stereoregulat	butadienă	-110 ÷ +150	160 - 190	400 - 600
Butadien-stirenic	butadienă (72%), stiren (28%)	-68 ÷ 150	200 - 250	550 - 650
Nitrilic-acrilic	butadienă (74%), acrilonitril (26%)	- 47 ÷ +160	250 ÷ 280	600 - 700
Izopren-stereo-regulat	Izopren	-110 ÷ +150	200 - 300	600 - 800
Natural	Izopren	-71 ÷ 150	250 - 350	600 - 850
Policloropren	Cloropren	-57 ÷ 170	200 - 300	600 - 700

Scanned with OKEN Scanner

căldură:

• **căldură de ardere**, ΔH_{arc}, căldură degajată prin arderea unei substanțe (reacție exotermă). Căldurile de ardere se dau de regulă în kJ/mol sau kcal/mol și sunt cu semnul minus;

• **căldură de formare**, ΔH_f, cantitatea de căldură care se degajă (cu semnul minus "–"), sau care se absoarbe (cu semnul plus "+"), la formarea unei substanțe din elemente (la formarea unei molecule gram în stare standard);

• **căldură de reacție**, cantitatea de căldură degajată sau absorbită într-o reacție chimică (în condiții izoterme). Dacă sistemul cedează căldură mediului, reacția se numește exotermă ($\Delta H<0$), dacă sistemul absoarbe căldură, reacția se numește endotermă ($\Delta H>0$);

• **căldură latentă**, căldură absorbită sau cedată la trecerea unei substanțe dintr-o stare de agregare în alta (de regulă a unei unități de masă), în condiții constante de temperatură și presiune. După transformările de fază se deosebesc: călduri latente de vaporizare (sau condensare), călduri latente de topire (sau solidificare), călduri latente de sublimare. În fig. 48 este dată o nomogramă cu care se pot determina căldurile latente de vaporizare ale produselor petroliere;

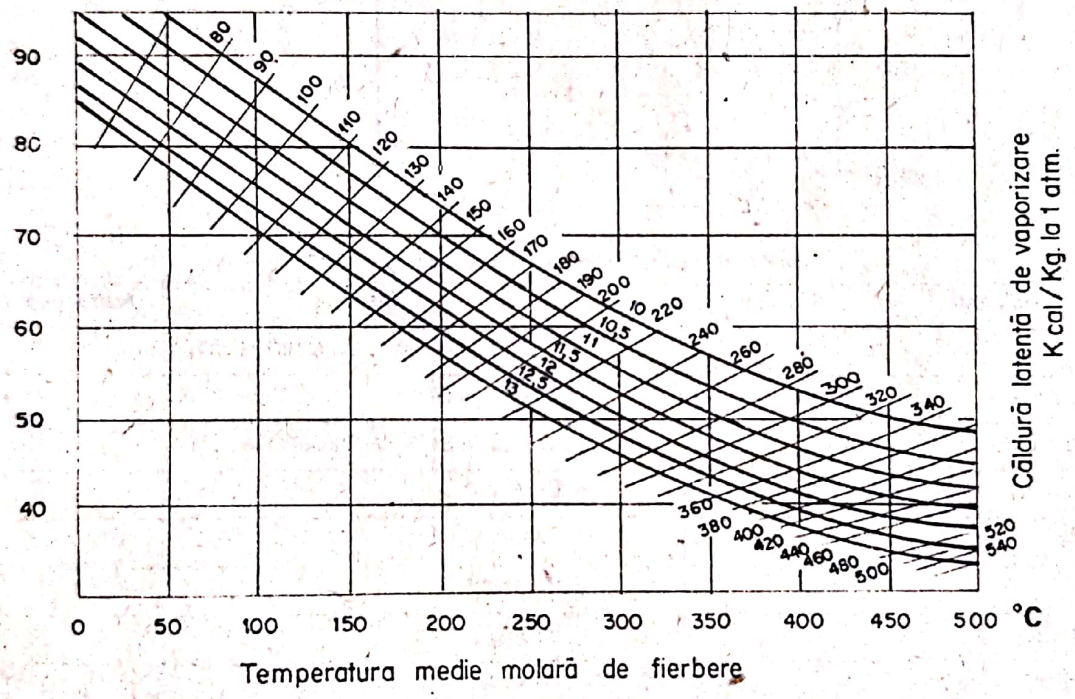


Fig. 48. Căldura latentă de vaporizare a produselor petroliere [9].

• **căldură specifică**, mărime fizică egală cu raportul dintre capacitatea calorică reală a unei substanțe și masa acesteia. Se exprimă în J/(kg K), sau kcal/(kg °C). În figura 49 este dată o nomogramă cu ajutorul căreia se pot determina căldurile specifice ale unor substanțe.

cărbune, combustibil natural mineral, care conține în afară de carbon și hidrogen, oxigen, sulf, azot, legati chimic, unele minerale și umiditate. Raportul H / C este în jur de 1 (de cca. 2 ori mai mic decât la benzină). Rezervele de cărbune pe plan mondial sunt de cca. 40 de ori mai mari decât cele de țiței.

• **cărbune activ**, material cu porozitate mare obținut prin arderea lemnului de fag, în anumite condiții. Conținutul de carbon este de 87-97% C; mai conține H, O, cu adaosuri de anumite substanțe, în funcție de domeniul de utilizare (ex. $ZnCl_2$; K_2S). În cazurile în care este necesară reducerea cenușii la 0,1-0,2% cărbunele este supus unui tratament special. Porii cărbunelui pot fi cuprinși în următoarele domenii: 0,6-0,7 nm < pori χ < 1,5-1,6 nm; Volumul specific pe gram în cm^3: 0,15-0,2 < Vol.sp < 0,2-0,6. Suprafața specifică între 20-70 m^2/g. Cărbunele activ este folosit ca adsorbant, pentru recuperarea vaporilor de hidrocarburi din fluxurile de gaze, cartușe filtrante, în instalațiile de degazolinare, pentru adsorbția benzenului, pentru tratarea unor fracții petroliere, pentru reținerea

hidrocarburilor din apele impurificate, etc..

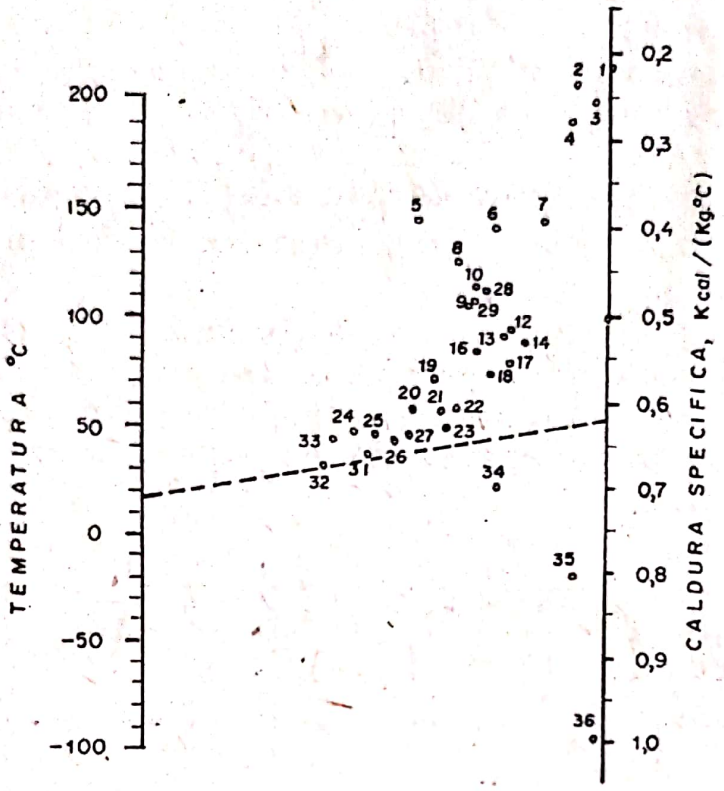


Fig. 49. Nomogramă pentru determinarea căldurii specifice a lichidelor.

Substanța	Numărul punctului	Substanța	Numărul punctului
Acetonă	16	Clorură de calciu de concentrație 25%	34
Acid acetic 100%	26	Clorură de etil	11
Acid clorhidric 30%	7	Clorură de sodiu de concentrație 25%	25
Acid sulfuric 100%	24	Dietil eter	17
Alcool butilic	31	Difenil	8
Alcool etilic	33	Etil acetat	13
Alcool izobutilic	32	Etilen glicol	22
Alcool izopropilic (de la 0° la 50 °C)	27	Glicerină	21
Alcool izopropilic (de la -50° la 0 °C)	23	Heptan	19
Alcool metilic	25	Hidrogen sulfurat	4
Alcool propilic	12	Iodură de etil	5
Amil acetat	14	Izopentan	20
Anilină	36	Octan	15
Apă	29	Orto și meta xilen	9
Benzen	1	para xilen	10
Bromură de etil	6	Tetraclorură de carbon	2
Clor benzen	3	Toluen (de la -60° la 40 °C)	28
Cloroform	34	Toluen (de la 40° la 100 °C)	30

cetone, $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$, clasă de compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupări carbonil

$>C=O$, legate de doi radicali hidrocarbonați, identici sau deosebiți. În fig. 50 se prezintă schema de obținere și de transformare a unor cetone.

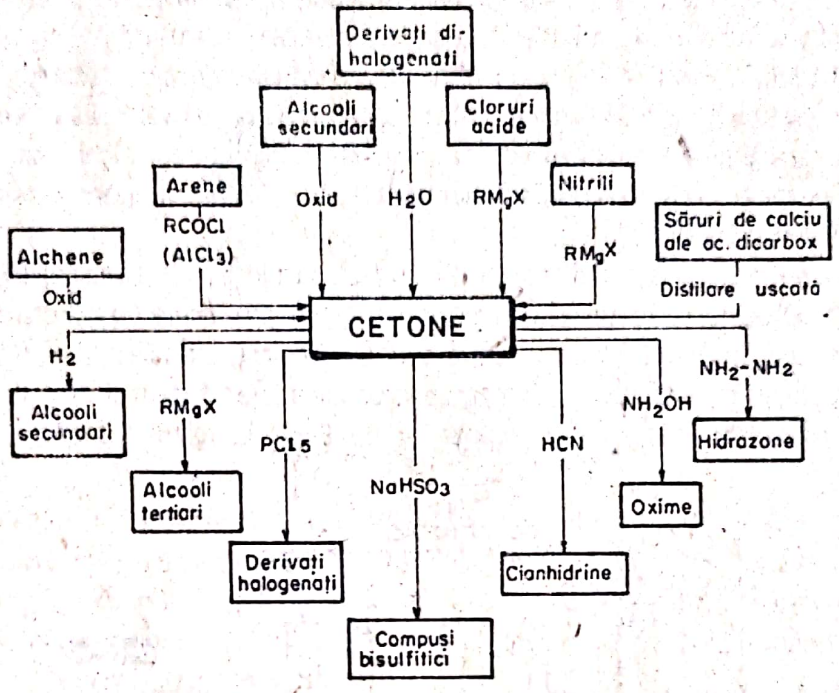


Fig. 50. Schema obținerii și a transformărilor chimice ale cetonelor. [5]

În tabelul 37 sunt date proprietățile unor cetone.

Tabelul 37. **Proprietățile unor cetone**

Denumire	Formulă	M	ρ_{15}^{15}	Temperaturi °C	
				Topire	Fierbere
Propanonă (ACETONĂ)	CH_3COCH_3	58,1	0,791	-94,6	56,1
Butanonă (Metil-etil-cetonă) MEC	$CH_3COCH_2CH_3$	72,1	0,8054	-86,38	79,7
2-Pentanonă (Metil-propil-cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_2CH_3$	86,1	0,8089	-77,77	102
3-Pentanonă (Dietil cetonă)	$(CH_3CH_2)_2CO$	86,1	0,820	-40	119,5
Trimetilbutanonă (Metil-izo-propil-cetonă)	$CH_3COCH(CH_3)_2$	86,1	0,8050	-92,2	94-95
2-Metil pentanonă (Metil izo-butil cetonă)	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	100,2	0,806	-83,88	133,65
3 metil, 2 butanonă	$CH_3COCH(CH_3)_2$	86,12	0,8050	-92	94-95
2 Hexanonă	$CH_3CO(CH_2)_3CH_3$	100,09	0,812	-57	127
Ciclohexanonă	$CH_2(CH_2)_4CO$	98,13	0,947	-47	155
Acetofenonă	$C_6H_5COCH_3$	120,14	1,0281	19-20	202
4 metil, 3 penten-2-onă	$(CH_3)_2C=CHCOCH_3$	98,13	0,858	-53	129
2,6-dimetil, 2,5-heptadien-4-onă	$[(CH_3)_2C=CCH]_2CO$	102,6	0,885	28	197,8

chemosorbție, proces de adsorbție, în care un solid reține pe suprafața sa substanțe în stare gazoasă, sub forma unui strat monomolecular, datorită forțelor chimice de suprafață (sin. adsorbție chimică).

chimie, știință care studiază compoziția, structura și diferitele transformări ale substanțelor.

• **chimie anorganică**, ramură care se ocupă cu studiul elementelor chimice (metale și nemetale) și al compușilor lor, metodele de obținere, compoziția, structura și proprietățile lor fizice și chimice.

• **chimie organică**, știință care se ocupă cu studierea compușilor carbonului cu alte elemente (compuși organici) și cu legile transformării acestora. Pentru acoperirea unui domeniu atât de vast. Chimia organică s-a divizat în: petrochimie, carbochimie, a zaharurilor, a coloranților, a alcaloizilor, a grăsimilor, a terpenelor, etc. Petrochimia este o ramură care se ocupă cu studiul hidrocarburilor și al derivaților lor, al metodelor de obținere, compoziția,

Scanned with OKEN Scanner

structura și proprietățile lor fizice și chimice. În mod convențional metanul, CH_4, poate fi considerat compusul prototip pentru compușii organici. În prezent se cunosc peste 10 milione de compuși organici.

chimizare, ansamblul de procedee fizico-chimice sau chimice prin care o materie primă naturală este transformată într-o diversitate de produși cu diferite grade de utilitate. De mare importanță și eficiență este chimizarea industrială: a petrolului, a gazelor naturale și a gazelor petroliere.

chimizarea petrolului, prelucrarea hidrocarburilor individuale, a amestecurilor din două sau mai multe hidrocarburi, a fracțiilor petroliere, în vederea obținerii de produse mai valoroase. Principalele reacții care stau la baza proceselor de chimizare sunt: oxidarea, halogenarea, hidratarea, alchilarea, hipoclorurarea, oxosinteza, polimerizarea. Fiecare hidrocarbură poate fi convertită în 6-7 derivați, monomeri și produse intermediare pentru numeroase sinteze petrochimice.

ciclizare, reacție de conversie a hidrocarburilor aciclice în hidrocarburi ciclice. Există procese industriale de prelucrare a unor hidrocarburi și a unor fracții petroliere pentru producere de hidrocarburi aromatice și benzine cu cifre octanice ridicate. În figura 51 se prezintă schema de flux a procesului CYCLAR (sub licență UOP) de conversie a propanului și butanilor în hidrocaruri aromatice. Randamentul de hidrocarburi aromatice este de 61%, în cazul alimentării instalației cu propan și de 66%, în cazul alimentării instalației cu amestec de propan-butan.

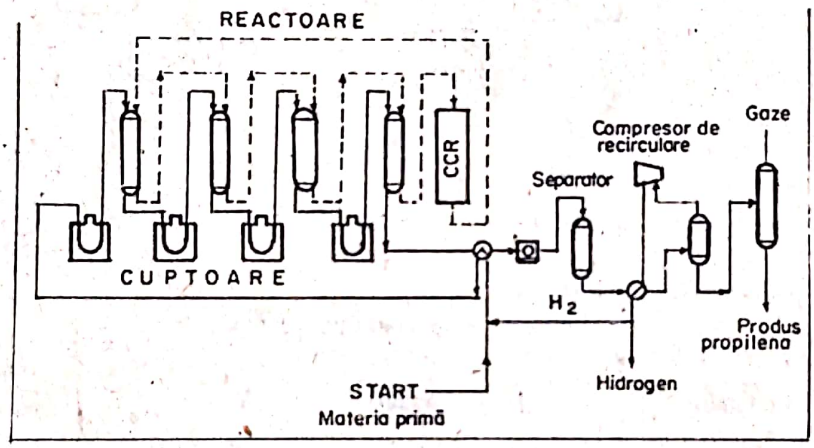


Fig. 51. Schema de flux a procesului Cyclar:
Legendă 1. Reactoare; 2. Secția de regenerare a catalizatorului; 3. Cuptoare; 4. Separator; 5. Coloană de stripare.

Consumuri specifice tipice pe m.c. de materie primă: combustibil 291905 kJ; energie electrică 56,6 kWh; apă de răcire 6,42 m^3; abur joasă presiune 74,3 kg; Se produce abur de înaltă presiune 268 kg. Investiție specifică 22000-30000 dolari SUA /m.c. de materie primă - zi.

cicloalcani, hidrocarburi ciclice saturate cu formula generală: C_nH_{2n} (v. hidrocarburi).

ciclobutan, hidrocarbură ciclică saturată, cu patru atomi de carbon în ciclu, M = 56,108; t_t = -90,35 °C; t_f = 12,9 °C; d_4^{-104} = 0,818.

ciclobutadienă, C_4H_4, nu a fost obținută în stare liberă. Este hidrocarbura cu structura Kekulé cea mai simplă.

ciclohexan, C_6H_{12}, hidrocarbură ciclică saturată, M = 84,09; t_t = 6,5 °C; t_f = 81,4 °C; ΔH_f° = -123,49 kJ/mol; ΔH_a = -9445 kcal/kg; -39544 kJ/mol. Din cauza tensiunii din ciclu, molecula nu este plană și apare sub forma a doi izomeri de conformație: forma scaun și forma baie. În figura 52 sunt dați cei doi izomeri ai ciclohexanului.

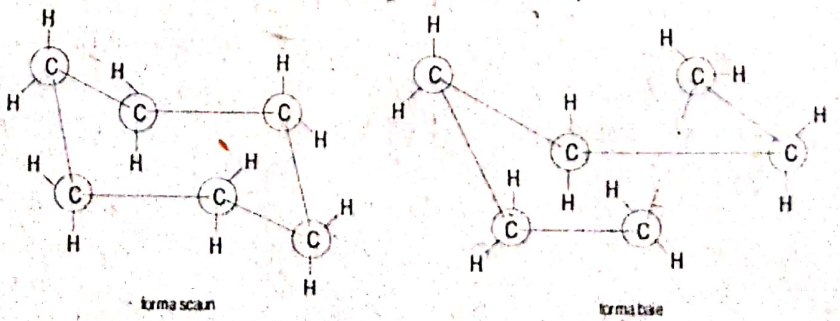


Fig. 52. Izomeri de configurație scaun și baie ai ciclohexanului [5].

Scanned with OKEN Scanner

Ca atare, sau sub formă de omologi cu catene laterale, intră în compoziția multor țițeiuri, din care se pot separa prin distilare fractionată. Ciclohexanul de înaltă puritate, se poate obține din benzen prin hidrogenare catalitică în fază lichidă. În fig. 53 se prezintă schema de flux a instalației de producere a ciclohexanului sub licența IFP.

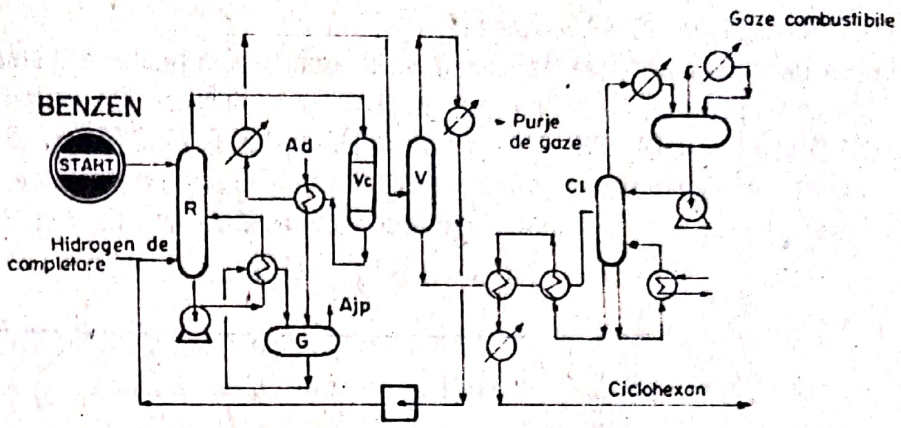


Fig. 53. Schema instalației de producere a ciclohexanului (Licentiator IFP).

Hidrogenarea benzenului are loc în reactorul R, în fază lichidă, catalizatorul fiind menținut în suspensie cu ajutorul unei pompe de recirculare. Reacția de hidrogenare fiind o reacție exotermă, căldura este preluată în generatorul de abur de joasa presiune (G). În vasul cu o mică cantitate de catalizator "Vc" are loc o tratare finală, având rolul de a asigura calitatea ciclohexanului în cazurile sfârșitului de ciclu a catalizatorului din reactorul principal (R). După ce efluentul a fost condensat are loc separarea în vasul de înaltă presiune (V). În coloana de stabilizare "Cl" se îndepărtează hidrogenul și alte gaze usoare. În mod practic se asigură o conversie stoechiometrica a benzenului în hexan. Puritatea ciclohexanului depinde de puritatea benzenului cu care este alimentată instalația. Consumurile specifice pe tona de ciclohexan produs: energie electrică 15 kWh, abur de medie presiune 90 kg, abur de joasă presiune 53 kg, apă de răcire (ΔT = 10 °C), 6,2 m^3, (care iese din instalație cu 15 °C) combustibil 380 kcal, 1590,72 kJ. Investiția specifică 43 dolari SUA/t și an (exclusiv proiectarea) bază instalație cu o capacitate de 100.000 t/an, Franța 1993. Costul sarjei inițiale de catalizator 110.000 $, consum de catalizator 2,7 $/tonă.

Notă: Consumurile specifice sunt date pentru cazul folosirii unui hidrogen cu puritatea de 95%.

ciclon, dispozitiv pentru separarea particulelor solide din fluxurile de gaze (fig. 54).

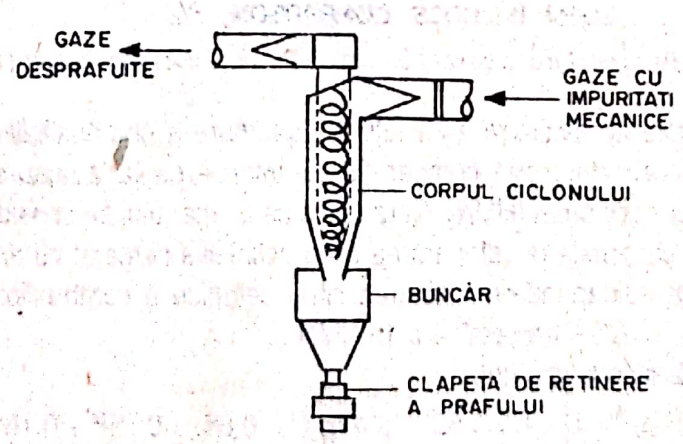
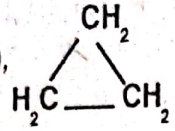


Fig. 54. Schema de principiu a unui ciclon.

Separarea particulelor solide are loc datorită forței centrifuge care imprimă particulelor o circulație descendentă prin corpul ciclonului. În procesele de cracare catalitică fluid în care se folosesc catalizatori micro sferici, pentru reținerea particulelor de catalizator din fluxurile de gaze din reactor și din regenerator se folosesc cicloane în una sau mai multe trepte. Diametrul ciclonului (D_c) se determină în funcție de viteza gazului în cicloan w_c (în m/s) cu relația: $D = \sqrt{V / 0,785 w_c}$, în care: V - volumul de gaze care trece prin ciclon în m^3/s.

ciclopropan (trimetilen)

ciclopropan (trimetilen),  , t_t = -126,9 °C; t_f = -32,8 °C; ΔH^0_f = -12,7 kcal/mol, - 53,17 kJ/mol; ΔH_a = -499,8 kcal/mol, -2092,56 kJ/mol.

cifra de cocs, cantitatea de reziduu solid exprimată în procente greutate rămasă după evaporarea și piroliza produsului petrolier, în absența aerului. Pentru determinarea cifrei de cocs se aplică curent două metode: metoda CONRADSON (STAS 28-1978) și metoda RAMSBOTTOM (STAS 7729-1980). Există următoarea corelare între cifra de cocs Conradson și carbonul din materia primă Carbon Conrad = 13,3 x $(C/H)^{12}$ - 89,7.
Există următoarea relație între cifra de cocs Conradson și cifra de cocs Ramsbottom (Fig. 55).

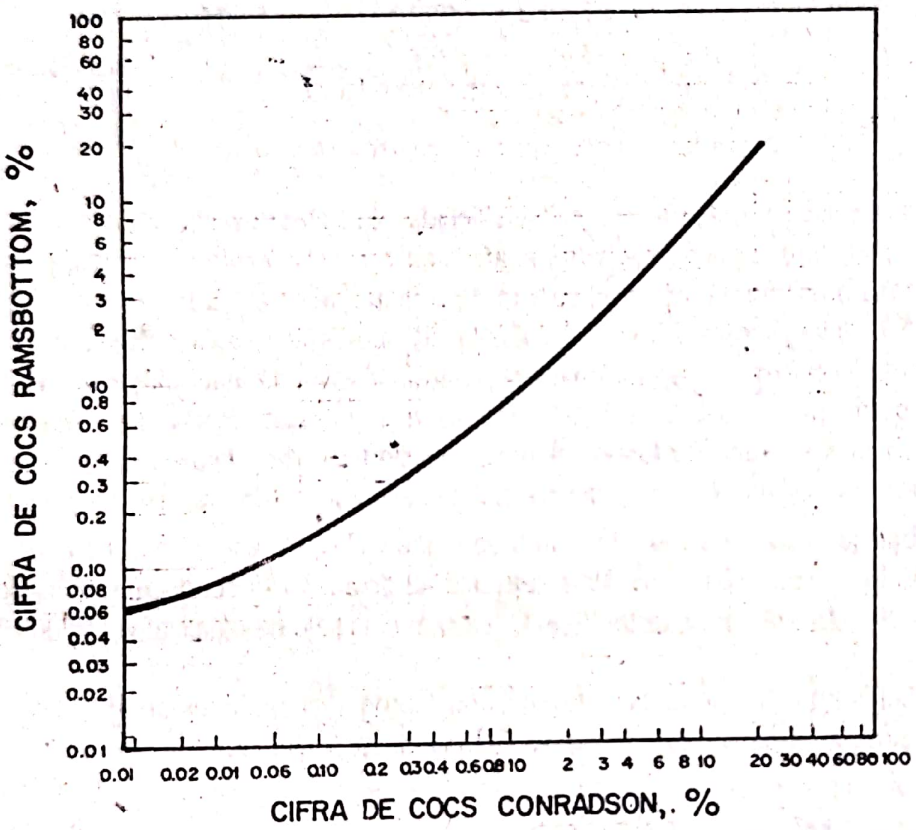


Fig. 55. Relația dintre cifra de cocs Conradson și cifra de cocs Ramsbottom [119].

cifra și indicele cetanic, criterii de evaluare a calității de aprindere a combustibililor diesel. Determinarea se efectuează pe un motor monocilindric, prin comparație cu întârzierea la autoaprindere a unui amestec de n-hexadecan (n-cetan) și heptametilnonan (HMN). Cifra cetanică a cetanului se consideră egală cu 100, iar cea a HMN egală cu 15. Determinarea constă în compararea combustibilului cercetat cu amestecuri de n-cetan HMN, care dau aceeași întârziere la autoaprindere. Valoarea cifrei cetanice a combustibilului cercetat se obține cu relația: CC= %n cetan + 0,15 HMN ;
Cifra-cetanică poate fi calculată cu relația [109]:

$$CC = A - B\,\rho_4^{20} = C - D\nu = 52 - 324\,(\rho_4^{20} - 0{,}88) = 0{,}85P + 0{,}1N - 0{,}2A$$

în care: ρ_4^{20} - densitatea fracției; ν - vâscozitatea în c.St. ; A,B,C,D - coeficienți care depind de limitele de fierbere ale produsului petrolier.

	A	B	C	D
150-350 °C	262,97	254,04	39,3	0,39
200-350 °C	305,20	297,50	31,7	0,49
240-350 °C	363,30	367,40	75,9	0,51

P - conținut de hidrocarburi parafinice, %; N - conținut de cicloparafine, %; A - conținut de hidrocarburi aromatice.

Scanned with OKEN Scanner

Există următoarea relație între cifra cetanică și indicele Diesel (fig. 56).

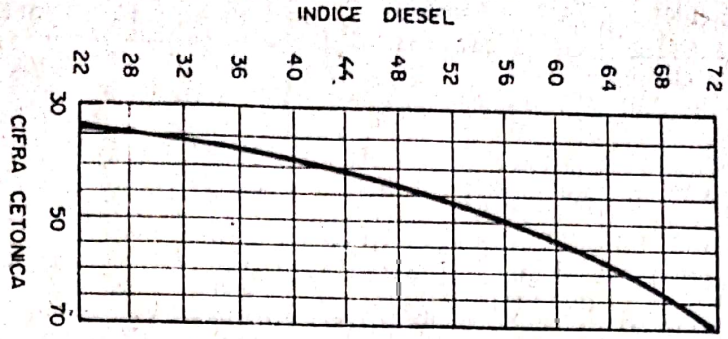


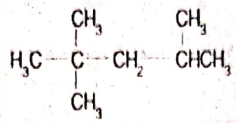
Fig. 56. Relația dintre cifra cetanică și indicele Diesel [119].

cifra octanica, indice numeric convențional pentru evaluarea proprietăților antidetonante ale carburanților folosiți în motoarele cu aprindere prin scânteie. Ea a fost stabilită în raport cu două hidrocarburi etalon: izooctanul (2,2,4-trimetilpentanul) căruia i s-a atribuit cifra octanică 100 și n-heptanul, căruia i s-a atribuit cifra octanică zero. Cifra octanaică reprezintă procentul în volume de i-Octan dintr-un amestec de izooctan cu n-heptan, care are aceeași tendința de detonație ca și combustibilul ce se analizează. În tabelul 38 sunt date cifrele octanice ale unor hidrocarburi.

Tabelul 38. **Cifrele octanice ale unor hidrocarburi.** [48; 63; 74; 119; 137]

Denumirea hidrocarburii	Formula	Cifra octanică		
		F1	F2	de amestec
Metan	CH_4	125	100	
Etan	$CH_3—CH_3$	125	100	
Propan	$CH_3—CH_2—CH_3$	125	97	
n-Butan	$CH_3—(CH_2)_2—CH_3$	93,6	90,1	
izo-Butan	$CH_3CH(CH_3)CH_3$	101,1	99	
n-Pentan	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	61,9	61,9	61,5
izo-Pentan	$CH_3CH(CH_3)CH_2—CH_3$	92,3	90,3	99,5
neopentan	$CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$	85,5	80,2	
n-Hexan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	24,8	26	
2-Metil-pentan	$CH_3CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	73,4	73,5	
3-Metil-pentan	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	74,5	74,3	
2,2-Dimetilbutan	$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$	92,8	93,4	
2,3-Dimetilbutan	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$	103,5	94	
n-Heptan	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	0	0	0
2-Metil-hexan 1	$CH_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$	42,4	45	
3-Metil-hexan	$CH_3CH_2CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	52	45	
3-Etil-pentan	$CH_3CH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_3$	65		
2,2-Dimetil-pentan	$CH_3C(CH_3)_2(CH_2)_2CH_3$	92,8	93	
2,3-Dimetil pentan	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$	91,1	89	
2,4-Dimetil-pentan	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_3$	83,1	82	
3,3-Dimetil pentan	$CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$	80,8	84	
2,2,3-Trimetilbutan	$CH_3C(CH_3)_2CH(CH_3)CH_3$	112,2	105	
n-Octan	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	101	17	19
i-Octan	2,2,4 trimetil pentan	100	100	100

Scanned with OKEN Scanner

Denumirea hidrocarburii	Formula	Cifra octanică		
		F1	F2	de amestec
2, 2, 4 trimetil pentan		100	100	100
Propenă	CH_2=CH—CH_3	101,4	84,9	85,5
1-Pentenă	CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_3	92,0	87	98,5
Ciclopentan	ciclu $(CH_2)_5$	100	85	141
Ciclohexan	ciclu $(CH_2)_6$	83	78,6	109,5
Benzen	(vezi benzen)	113	111,6	98,5
Toluen	(vezi toluen)	115,7	102,1	123,5
o-Xilen	(vezi xileni)	100	100	120.0
m-Xilen		100	100	144,5
p-Xilen		100	100	145,5
Etil benzen		106	97,9	124,0
Izopropil benzen	(vezi cumen)	+2,08*)	99,3	132,0
Hexenă 1	$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2$	76,4		
2-trans-hexenă	$CH_3(CH_2)CH=CHCH_3$	92,7		
3-trans-hexenă	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$	94		
2-Metil, 1-pentenă	$CH_3(CH_2)_2C(CH_3)=CH_2$	95,1		
3-Metil, 1-pentenă	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH=CH_2$	96		
4-Metil, 1-pentenă	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH=CH_2$	95,7		95,7
2-Metil, 2-pentenă	$CH_3CH_2CH=C(CH_3)CH_3$	97,8		97,8
3-Metil, 2-pentenă trans	$CH_3CH_2C(CH_3)=CHCH_3$	79		79
4-Metil, 2-pentenă cis	$CH_3CH(CH_3)CH=CHCH_3$	99,3		99,3
4-Metil, 2-pentenă trans		99,3		99,3
2-Etil, 1-butenă	$CH_3CH_2C(C_2H_5)=CH_2$	98,3		98,3
3,3-Dimetil, 1-butenă	$CH_3C(CH_3)_2CH=CH_2$	105,4		105,4
2,3 Dimetil-2-butenă	CH_3—$C(CH_3)$=$C(CH_3)CH_3$	97,4		97,4

*) - plusul indică cc. de TEPb adăugat la i-Octan.

Indicele octanic este media aritmetică (COM + COR)/2, în care: COM (F2) este cifra octanică determinată prin metoda motor, iar COR (F1) este cifra octanică determinată prin metoda Research.

- **cifra octanică de amestec**, indice numeric de caracterizare a comportării hidrocarburilor în amestec. din punct de vedere al proprietăților antidetonante. Hidrocarburile din diferite serii omoloage nu se comportă în amestec drept componenți aditivi. Pentru calculul cifrei octanice de amestec se folosește următoarea relație: $CO_{amestec} = [P_a(CN_a + P_bN_b)]/100$; în care: P_a, P_b - % vol a celor două componente ce se amestecă; N_a, N_b - cifrele octanice ale celor două componente; C - factor de amestec.

cinetica chimică, are ca obiect studierea reacțiilor chimice ca procese care au loc în timp, mecanismul proceselor, influența condițiilor în care se realizează procesul. Cinetica chimică studiază legile după care au loc reacțiile chimice, legătura dintre viteza de reacție și condițiile în care au loc și care influențează viteza și direcția reacțiilor chimice. Reacțiile chimice simple sunt de anumite tipuri de acte elementare și pot fi clasificate în: reacții monomoleculare, bimoleculare și trimoleculare. În cazul reacțiilor complexe au loc: reacții reversibile, paralele, succesive și reacțiile în mai multe etape, reacții în lanț, reacții de condensare ș.a.m.d. Corespunzător legii acțiunii

Scanned with OKEN Scanner

maselor. viteza de reacție este direct proporțională cu produsul concentrațiilor reactivilor care participă la reacție. Pentru reacția $\nu_A \cdot A + \nu_B \cdot B \rightarrow \nu_Y \cdot Y + \nu_Z \cdot Z$; în care: A și B - reactivi. Y și Z - produse ν_A, ν_B, ν_Y și ν_Z - coeficienți stoechiometrici. $v = -\frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k[A]^{n_A}[B]^{n_B}$; în care: k - constanta vitezei de reacție. ν_A și ν_B - ordinul de reacție corespunzător reactivilor A și B. Ordinul de reacție cumulat: $n = n_A + n_B$. Constantele de viteză depind de temperatura și pot fi calculate cu relația Arhenius: $k = A \cdot e^{-E/RT}$; în care: A - constantă preexponențială; E - energia de activare a reacției; R - constanta universală a gazelor. În cazul catalizei eterogene moleculele reactivilor sunt adsorbite pe centrii activi ai catalizatorului. Pentru o reacție în care reactanții sunt: A_1 și A_2 (gaze sau lichide) și în urma reacției rezultă substanțele I. și I_2, care au ocupat o fracțiune de suprafață a catalizatorului Θ_1 și Θ_2, viteza de reacție este: $r = k[A_1]^{a_1}[A_2]^{a_2}\Theta_1^{i_1}\Theta_2^{i_2}\Theta_0^{z}$; în care: k - constanta de viteză; $[A_1]$ și $[A_2]$ - concentrațiile reactivilor A_1 și A_2; a_1, a_2, i_1, i_2 - numărul de molecule care participă în reacție; Θ_0 - fracțiunea de suprafață liberă (în cazul reacțiilor care au loc în soluții. fracțiunea de suprafață ocupată de soluție); Z - numărul de locuri libere pe suprafața catalizatorului. I. și I_2 - pentru formarea complexului activ (în cataliza eterogenă molecule sunt adsorbite pe centrii activi). Constantele de viteză de reacție sunt influențate de presiune. asa cum se poate vedea din exemplele date în fig. 57.

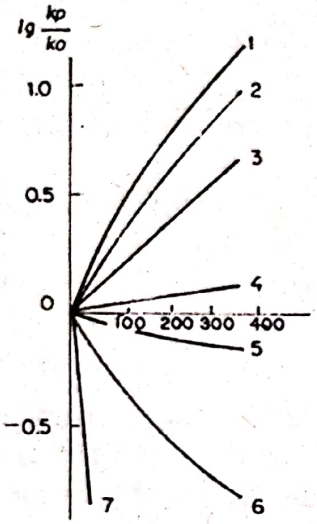


Fig. 57 Relația dintre constanta de viteză de reacție și presiunea "p" pentru diferite reacții. Legenda: (k_0 -constanta de viteză de reacție la 1 bar): 1- dimerizarea ciclopentadienei (293 K); 2 - polimerizarea metilmetacrilatului (313 K); 3 - nitrare toluen (273 K); 4 - hidroliza etileniminei (338 K); 5 - descompunerea 2,2- bis-izobutironitrilului (313 K); 6 - hidroliza $Co(NH_3)_5SO_4^+ + OH^-$ (288 K).

Clasificarea lichidelor combustibile după temperatura de inflamabilitate a vaporilor °C (conform normativului republican pentru proiectarea și executarea construcțiilor din punct de vedere al prevenirii incendiilor).

Tabelul 39. **Clasificarea lichidelor combustibile după temperatura de inflamabilitate a vaporilor, °C.**

Clasa I	Temp. de inflamabilitate până la 28 °C
Clasa II	Temp. de inflamabilitate 28 -45
Clasa III	Temp. de inflamabilitate 45 -120
Clasa IV	Temp. de inflamabilitate peste 120

În tabelul 40 este dată clasificarea depozitelor după capacități și clasa combustibililor depozitați.

Tabelul 40. **Clasificarea depozitelor dupa capacități și după clasa lichidelor combustibile depozitate.**

	Capacitatea în m^3	
Categoria depozitului	**Lichide din clasele I-II**	**Lichide din clasele III-IV**
I	peste 100000	peste 500000
II	30001-100000	150000-500000
III	2501-30000	12501-150000
IV	501-2500	2501-12500
V	51-500	251-2500
VI	11-50	51-250
VII	până la 10	până la 50

Clatrați. compuși rezultați din înglobarea moleculelor unor substanțe în rețeaua cristalină a altei substanțe. Între molecula oaspete și rețeaua gazdă pot să nu existe alte legături în afară de forțele Van der Wals (cazul hidraților

gazelor). Există clatrați în care legăturile sunt slabe (în afara celor Van der Wals), ceea ce conduce la cresterea energiei de legare cu 20-50 kJ/mol.

cloroform, $CHCl_3$, derivat halogenat al metanului. M = 119,38; t_t = -63,5 °C; t_f = 61 °C. Se foloseste ca narcotic. ca solvent și în diferite sinteze organice.

cloropren, $CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$, derivat halogenat aflifatic nesaturat. M = 88,50; t_t = 59,4 °C. Prin polimerizare în emulsie formează un produs macromolecular de tip elastomer, folosit drept cauciuc sintetic.

clorură de aluminiu, $AlCl_3$, cristale incolore care fumegă în aer, cu rețea monoclinică, (a = 0,591 nm, b = 1,024 nm, c = 0,616 nm, β = 108,65°); t_{sub} = 180 °C; punctul triplu: temp.192,5 °C; presiunea 0,228 MPa; d = 2,44 g/cm³; ΔH°_{top} = 35,3 kJ/mol; ΔH°_{desc} = 115,7 kJ/mol. Clorura de aluminiu este solubilă în apă (Se dizolvă 44 g în 100 g la 25 °C) în alcool (100 g în 100 g la 12,5 °C.) În apă hidrolizează progresiv. Clorura de aluminiu este catalizator în unele procese ca de exemplu în reacțiile Friedel-Crafts.

clorură de amoniu, NH_4Cl, M = 53,5. Substanță solidă, cristalină, incoloră, higroscopică, solubilă în apă (sin. țipirig). d_4^{20} = 1,526; t_{sub} = 337,6 °C.

clorură de calciu, $CaCl_2$, M = 110,99; substanță solidă, cristalină, incoloră, foarte higroscopică. În stare anhidră se folosește la uscarea gazelor și deshidratarea multor substanțe organice.

clorură de sodiu, NaCl, M = 58,45; substanță incoloră, solubilă în apă, t_t = 801 °C; t_f = 1413 °C; d = 2,161 g/cm³ (20 °C); C_p° = 50,5 J/(mol K); ΔH°_{top} = 28,2 kJ/mol; ΔH°_{form} = -411,26 kJ/mol; S°_{298} = 72,15 J/(mol K). Solubilitatea în apă 35,68 g la 100 g (la 10 °C), 35,87 g la 100 g (la 20 °C), 36,5 g la 100 g (50 °C), 38,12 g la 100 g (la 80 °C). Produs alimentar și materie primă pentru fabricarea Na_2CO_3, Cl_2, NaOH, clorură de var, ș.a. CMA în aer 0.1 mg/m³.

clorură de var, $CaOCl_2$, M 126.98. Prin încălzire se descompune în oxid de calciu și clor. Se întrebuintează ca decolorant în industria celulozei, a hârtiei și în industria textilă.

clorură de vinil, $CH_2=CHCl$. M = 62,48; t_t = -157,7 °C; t_f = -13,9 °C. Substanță gazoasă cu tendință mare de polimerizare, folosită la sinteza policlorurii de vinil.

clorură de viniliden, $CH_2=CCl_2$, M = 96,95; t_t = 37 °C. Substanță lichidă, incoloră cu mare tendință de polimerizare, folosită la fabricarea policlorurii de viniliden și a multor copolimeri.

cocs, substanță solidă, poroasă, obținut prin procese distructive de cracare și prin distilarea uscată a unor materii prime cu conținut ridicat de carbon. Compoziția cocsului depinde de materia primă folosită și de regimul în care are loc procesul de cocsare. Conținutul de carbon poate fi de 80-95%; de sulf între 0,6-6%, substante volatile 10-15%; umiditate 0,4-1,5%. Se cunosc următoarele varietăți de cocs: de cărbune, cocs de petrol, cocs de gudron. Puterea calorică variază între 7000-7500 kcal/kg (29300•31.400 kJ/mol). Este folosit drept agent reducător în metalurgie. În tabelul 41 se dau caracteristicile cocsului de petrol brut și a cocsului de petrol calcinat.

Tabelul 41. **Caracteristicile cocsului de petrol brut obținut din reziduul de la distilarea în vacuum a păcurii (nesulfuroase) și a cocsului de petrol calcinat.**

	UM	Cocs brut	Cocs calcinat
Granulație	mm	10-150	0-60
Densitate reală	g/cm³		2,03-2,12
Cenușă	%	max. 0,6	max. 0.8
Sulf stabil la 1250 °C	%	max. 1,3	max. 1,0
Materii volatile	%	max. 11	0.3
Săruri solubile în apă	%	max. 0,6	max. 0,08
Substanțe solubile în benzen	%	max. 2,5	
Fe + Si	%	max. 0,08	max. 0,1
Ti + V	%	max. 0,01	max. 0,01
Putere calorifică superioară	kcal/kg kJ/kg	min. 8200 min. 34330	

Scanned with OKEN Scanner

- **cocs cu structură orientată.** cocs produs din materii prime aromatice cu conținuturi scăzute de sulf și metale.

În tabelul 42 sunt date condițiile tehnice de calitate pentru unele tipuri de cocs de petrol.

Tabelul 42. **Condiții de calitate pentru unele tipuri de cocs de petrol.**

Caracteristici	Condiții de calitate pentru cocs:		
	Calitatea I	Cu structură orientată	
		Super	Calcinat
Umiditate, % max.	2	2	2
Cenuse, % max.	0.6	0.30	
Sulf, % max.	0.8	0.75	
Materii volatile, % max.	11	7.0	
Substante solubile in benzen, % max.	2,5		
Siliciu + fier, % max.	0,1		
Titan + vanadiu, % max.	0.01		
Putere calorifică superioară k cal/kg kJ/kg	8.200 34332		
Densitate reală g/cc		2.12	2.12
Coeficient de dilatare termica (x 10E-6 °C)		1	0.7
Rezistivitate electrica specifică μΩm			62

cocsare, proces de descompunere termică a reziduurilor petroliere grele cu scopul obținerii de gaze, benzine, motorine și cocs de petrol. Există mai multe procedee de cocsare dintre care cocsarea întârziată are cea mai largă aplicabilitate industrială. În fig. 58 se prezintă schema instalației de cocsare întârziată.

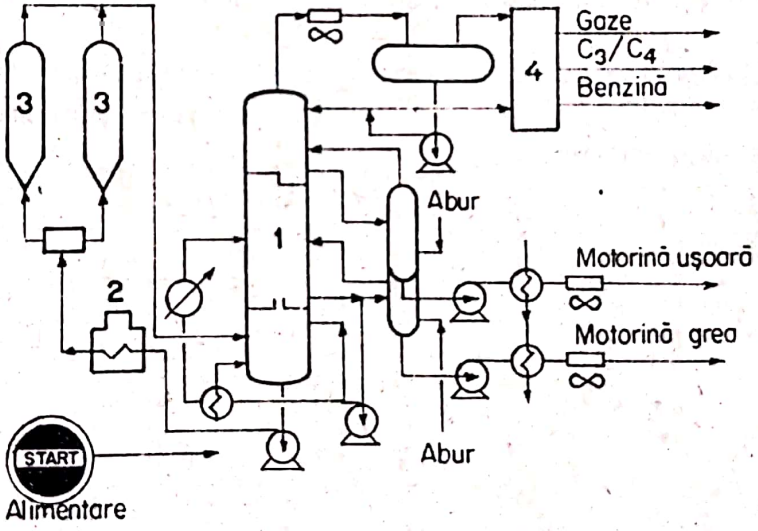


Fig. 58. Schema instalației de cocsare întârziată [52].

Materia primă încălzită se introduce în coloana de fracționare (1), în care se încălzește în contracurent cu vaporii din camerele de cocs (3). De la baza coloanei amestecul este pompat cu pompa P-1 prin cuptor (2) încălzit la 490-500 °C și introdus în partea de jos a camerelor de cocs. Presiunea pe camere este diferită, în funcție de procentul de volatile cerut a fi în cocsul produs. În scopul evitării cocsării tuburilor din cuptor trebuie injectat abur și asigurată o viteză minimă de 50 m/s. În camera de cocs materialul este supus detentei, vaporii părăsind camera de cocs pe la vârf și în continuare intrând în coloana de fracționare. Materialul lichid rămas în camera de cocs, datorită temperaturii ridicate și a timpului mare de ședere, crachează și totodată ca urmare a reacțiilor de cocsare se formează cocs. În cazul proceselor de cocsare fluid și de cocsare-gazeificare crește producția de gaze și de fracții lichide. Procesul de cocsare-gazeificare sub licență Exxon Rescarch & Eng. Co., are loc în strat fluidizat și prezintă avatajul evacuării continue a cocsului și al gazeificării acestuia. În fig. 59 se prezintă schema de flux a unei instalații de "Flexicoking" cu gazeificare dublă.

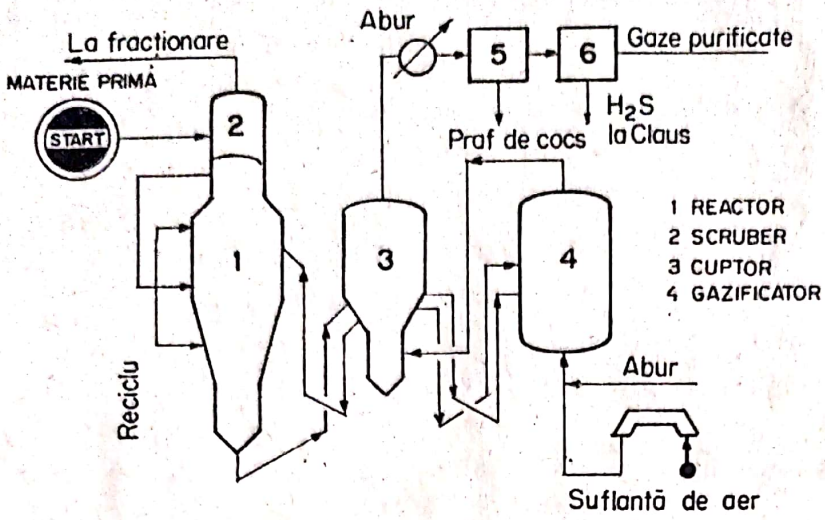


Fig. 59. Scema instalației de cocsare gazeificare "Flexicoking".

Calitatea materiilor prime supuse cocsării au o importanță deosebită asupra calității produselor si a randamentelor. Din țițeiuri nesulfuroase se obține cocs de calitate, folosit la fabricarea electrozilor si produse albe valoroase (v. Rafinării, schema de flux a rafinăriilor pentru producere de combustibili și cu instalație de cocsare în profil). În cazul prelucrării de materii prime sulfuroase rezultă cocs cu peste 3% sulf, mai greu de comercializat, având în vedere măsurile adoptate pentru protecția mediului. În tabelul 43 sunt date radamentele obținute la instalațiile de cocsare întârziată care prelucrează diferite materii prime și conținuturile de sulf în cocsul brut obținut.

Tabelul 43. **Influența calității reziduurilor petroliere supuse cocsării întârziate asupra radamentelor de produse obținute [83].**

Caracteristici și randamente	Sursele de țiței din care provin reziduurile petroliere						
	Brega	Orinoco Venezuela	Alaska de nord	Maya	Arabian ușor	Arabian greu	Africa de nord
MATERIA PRIMĂ							
Temperaturi de distilare, °C	565 +	565 +	565 +	565 +	565 +	565 +	565 +
Greutate specifică, g/cm³	0,984	1,055	1,0078	1,055	1,0187	1.040	0,964
Cifra de cocs Conradson, %gr.	14,6	23,3	16,1	25,5	15,4	24,2	16,7
Sulf, %gr.	1,06	4,4	2,16	4,91	4,1	5,25	0,7
PRODUSE							
C_5 , %gr.	7	16,3	11,3	13,2	11,1	13,2	7,7
Nafta (C_5 , 193 °C), %gr.	18,6	16,2	14,6	19,3	16,1	13,5	1,99
d_4^{15}	0,7362	0,7796	0,7483	0,7591	0,7436	0,7562	0,7360
conținut de sulf în nafta, %gr.	0,11	1,25	0,7	0,9	1,0	1,1	0,1
Motorină, %gr.	52,4	29,6	47,6	29,2	45,8	40,4	40
d_4^{15}	0,8463	0,9415	0,8493	0,9285	0,8866	0,8956	0,8450
conținut de sulf în mot., %gr.	0,83	4,1	1,4	3,6	2,3	2,4	0,7
Cocs, %gr.	22	37,9	26,5	38,3	27	33	26,4
conținut de sulf , %gr.	1,9	4,3	3,0	5,6	6,4	7,1	
Ni + V, p.p.m.	182	3700	607	1854	366	676	

Scanned with OKEN Scanner

În cazul instalațiilor de cocsare cu reciclul total al reziduului se poate minimaliza producția de combustibil lichid rezidual până la 2-3%.

coeficienți de dilatare volumară, (β), coeficienți care corespund creșterilor de volum, la creșterea temperaturii cu 1 °C. În tabelul 44 sunt dați coeficienții de dilatare volumară a gazelor lichefiate, comparativ cu cei ai petrolului și apei.

Tabelul 44. **Coeficienți de dilatare volumară.**

Substanța	coef. β
propan	0,00306
propilenă	0,00294
butan	0,00212
butilenă	0,00203
comparativ cu:	
petrol	0,00095
apă	0,00019

În tabelul 45 sunt date creșterile de volum ale GPL, cu creșterea temperaturii.

Tabelul 45. **Creșterea volumului unui mc de GPL în faza lichidă, într-un sistem închis, prin creșterea temperaturii.**

temp. °C	propan	propilenă	izobutan	normal butan
-40	1,000	1,000	1,000	1,000
-30	1,021	1,021	1,017	1,016
-20	1,043	1,044	1,036	1,033
-10	1,067	1,070	1,048	1,049
0	1,094	1,098	1,097	1,087
+10	1,123	1,029	1,121	1,108
+20	1,156	1,164	1,147	1,131
+30	1,193	-	1,175	1,155
+40	1,236	-	-	1,182
+50	1,284	-	-	-

GPL - au coeficienții de dilatare volumară foarte mari. Chiar o creștere de temperatură de câteva grade (care poate avea loc în timpul zilei) poate conduce la spargerea vaselor cu GPL pline și a conductelor neprotejate cu supape de siguranță [83].

coloane de fracționare, aparate tehnologice destinate separării prin vaporizări și condensări repetate, la nivelul fiecărui taler, prin procese de transfer de căldură și transfer de masă. Numărul minim de talare, teoretic, în condiții de reflux total se poate calcula cu relația Fenske, presupunând volatilitatea relativă constantă:

$N_{min} = \frac{\lg\left[\frac{x_u}{x_g}\right]_D\left[\frac{x_g}{x_u}\right]_B}{\lg \alpha}$; în care: x_u - este fracția molară a componentului cheie ușor; x_g - fracția molară a componentului cheie greu; indicele D - produs de vârf al coloanei; indicele B - produs de bază al coloanei.

Rația de reflux minimă se poate calcula cu relația: $\left(\frac{L}{D}\right)_{min} = \frac{1}{x_c(\alpha - 1)}$; în care: L/D rația de reflux; x_c - procentul de component mai volatil în alimentare; α - volatilitatea relativă. În fig. 60 sunt date schemele unor coloane de fracționare și în fig. 61 ale unor umpluturi (elemente interioare de transfer de masă).

Scanned with OKEN Scanner

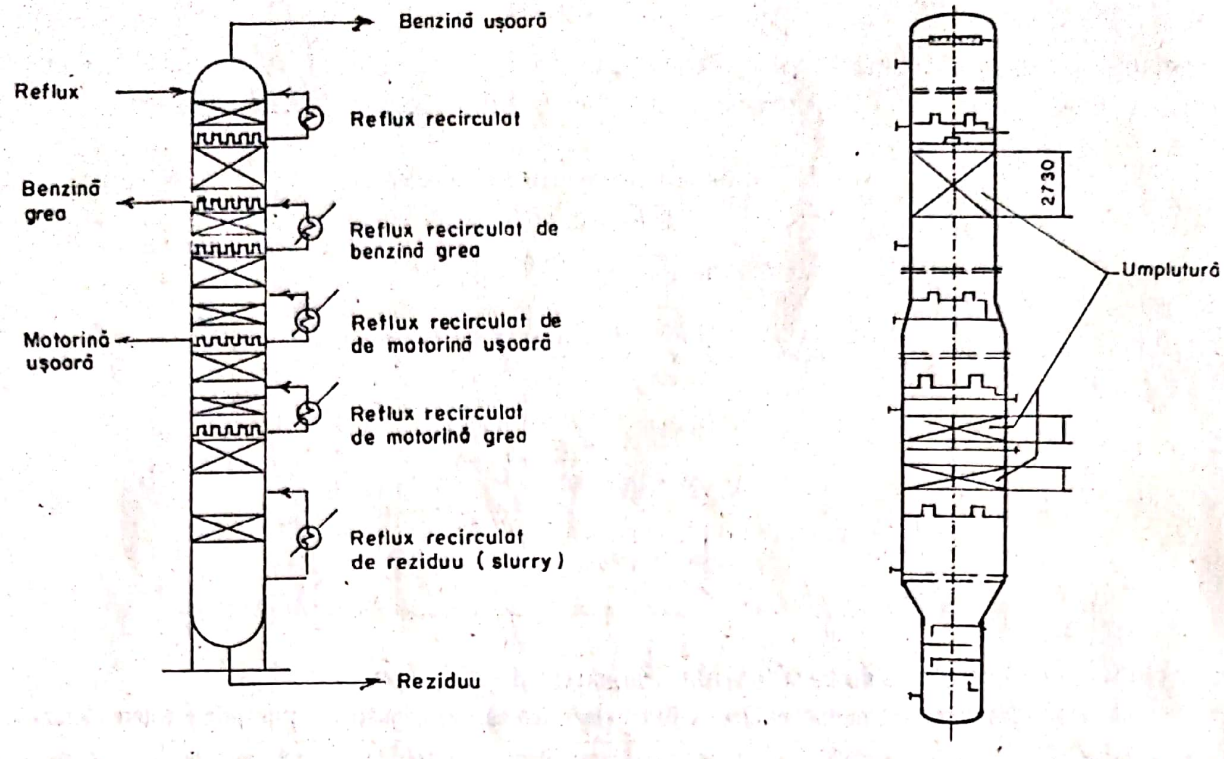


Fig. 60. Schemele unor coloane de fracționare.
Legendă: A) coloană atmosferică pentru distilarea produselor de cracare catalitică; B) coloană de absorbție.

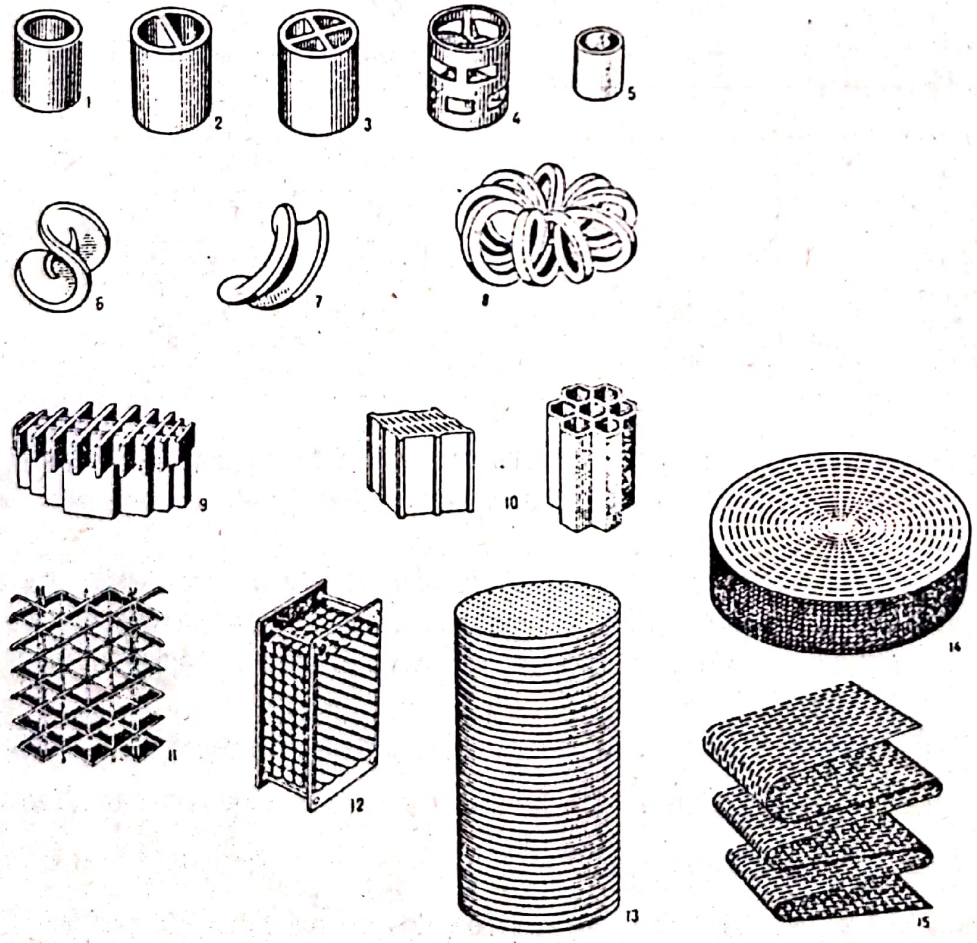


Fig. 61. Diferite tipuri de umpluturi: 1 - 5) inele Rashing, Lessing, cu diferite compartimentari, Pall si Barad; 6,7) tip sa; 8) rozeta Teller 9) coardă; 10) blocuri ceramice; 11) din tablă perforată (Spreipak), 12) Sulzer; 13) Stedmen; 14) Goodloy; 15) ondulate si presate in cuburi

combustibili. substanțe gazoase. lichide și solide care prin ardere degajă căldură (v. ardere) și care au diverse întrebuințări.

• **combustibili alternativi**, pentru motoare, care înlocuiesc benzina, cum sunt: gazul natural, GPL, metanolul, H_2-lichid. În tabelul 46 sunt date caracteristicile unor combustibili alternativi comparativ cu caracteristicile benzinei.

Tabelul 46. **Caracteristicile combustibililor alterativi comparativ cu caracteristicile benzinei.** [40]

Caracteristici		Benzină auto	Combustibili alternativi			
			Gaze naturale	GPL	Metanol	H_2 lichid
Densitate la 15 °C	g/cm³	0.7 - 0.8	0,68 · 10⁻³	0,53	0,8	0,07
t_f	°C	35 - 195	-162	-42	64,7	-252,8
Presiune de vapori	kP_a	65 - 92		160	12,6	
Presiune de vapori	mmHg	480 - 690		1200	94,5	
t_{aprin}	°C	(60 - 80)	-182	-187	-98	-259,1
Căld. de vaporizare	kcal/kg	69 - 73		92,8	263	107
Căld. de vaporizare	kJ/kg	288,8 - 305,6		388,47	1100,94	447,91
Cap. energetică	kJ/kg	44	48,9/50,1	46	19,98	76,2
Putere calorifică	MJ/kg	2,78 - 2,81	2,74	2,84	2,66	
COM		80 - 88	100 - 105	90 - 94	88 - 94	
COR		95 - 98	110 - 120	98 - 102	102 - 111	
Raport de înlocuire a benzinei		1	1,34 - 0,84	0,94	1,5 - 2	0,35 - 0,5

• **combustibili diesel**, pentru motoare cu aprindere prin compresie, obținuți în principal din motorine. Studii recente [79] evidențiază continua îmbunătățire a calității combustibililor diesel și anume: compuși cu sulf în combustibili pentru autovehicule max. 500 ppm (în Europa de Vest și în SUA) max. 2000/500 ppm în Japonia (până în 1997). Directiva dată de Comunitatea Europeană este de a se reduce conținutul de sulf în combustibilii diesel la max. 0.05 % gr. Indicele cetanic al combustibililor diesel se menține ridicat, în majoritatea țărilor vest-europene, fiind cuprins între 48-50; în SUA condiția este de min. 40. Temperaturile de tulburare (cloud point) diferă în funcție de zonele geografice fiind mai scăzute în țările scandinave (-20 ÷ -40 °C) și între -10 °C și 0 °C în Franța, Germania, Anglia, Spania, Italia, Benelux. Conținutul de hidrocarburi aromatice este limitat la max. 35% vol. în SUA, iar în Europa de Vest există limite diferite, cele mai severe condiții fiind în țările scandinave. În tabelul 47 sunt date specificațiile pentru unii combustibili diesel.

• **combustibili gazoși**, care în funcție de proveniența lor pot fi: gaze naturale, gaze de rafiărie, gaze de sinteză. Combustibilii gazoși cum sunt gazele naturale și GPL-ul au performanțe ridicate din punct de vedere al protecției mediului. În tab. 48 sunt date principalele caracteristici ale gazelor ce pot fi prezente în procesele de combustie.

• **combustibili lichizi**, obținuți din țiței (benzine, petroluri, motorine și combustibili reziduali pentru focare) și combustibili lichizi sintetici obținuți din nisipuri bituminoase, șisturi bituminoase și din cărbune, prin diferite procedee (de extracție, hidrogenare, Ficher-Tropsch, etc).

• **combustibili lichizi, pentru motoare**, care corespunzător tipului motorului pot fi: benzine pentru motoare cu explozie, combustibili diesel pentru motoare cu turații mici, mijlocii sau mari. În tabelul 49 sunt date principalele caracteristici ale unor combustibili pentru motoare și propunerile Comisiei Europene, pentru anul 2000.

• **combustibili lichizi pentru turbine cu gaze**, se folosesc produse distilate grele și păcură.

• **combustibili lichizi reziduali**, pentru focare industriale, se obțin ca reziduu de la distilarea atmosferică a țițeiurilor, de la distilarea în vacuum a păcurei, de la reducerea de vâscozitate a semigudronului precum și prin amestecarea acestora cu fracții petroliere distilate. Din totalul combustibililor lichizi reziduali 56% se folosesc în industrie, 37% în centrale termoelectrice, 19% pentru combustibili marini și 8% pentru încălzit. Există mai multe tipuri de combustibili reziduali, în funcție de domeniul de utilizare și de reglementările privind protecția mediului. În tabelul 50 sunt date caracteristicile unor combustibili lichizi reziduali.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 47. **Specificații de calitate pentru combustibili diesel [79]**

Caracteristici	Conform STAS			Europa de vest		SUA anul		Suedia		CEN pentru 1996	ACEA*
	-10	-15	-25	inf.	sup.	1991	1993	clasa 1	clasa 2		
greutate specifică				0.83	0.86		0.83 - 0.86	0.8 - 0.82	0.8 - 0.82	0.82 - 0.86	0.81 - 0.84
distilare °C - inițial								180	180		
- până la 300 °C distilă %	50	75								370	340
- până la 350 °C distilă	88	97	90								
- final de fierbere max. °C							349	285	295		
Temperaturi de congelare vara °C	+5			-15	0						
iarnă °C	-10	-15	-25								
Sulf % gr. max.	0.5	0.5	0.5	0.2	0.3	0.05	0.05	0.001	0.01	0.05	0.05
Cifră cetanică min				45	50		48			46	54
Indice diesel	49	53	48								
Aromatice % vol max.						35	10	5	20		10
Poliaromatice								0.1	1		
t... °C min. Pensky - Martin				55				55			
Vâscozitate la 20 °C Cst °E	2.5 - 8.5 1.2 - 1.7			< 9.5							

Notă: *propunerile industriei de automobile

Tabelul 48. **Caracteristicile gazelor ce pot fi prezete în procesele de combustie.**

Parametrii		azot	aer	CO_2	O_2	H_2	CO	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	C_4H_{10}	gaze naturale	gaze de rafinărie	gaze de RC
M		28.013	28.96	44.011	32	2.016	28.011	16.043	30	28	44	42	58	17.9	28	8
Densitate	kg mc la 20 °C *	1.166	1.205	1.842	1.331	0.0837	1.165	0.668	1.27	1.2	1.86	1.78	2.45	0.754	1.185	0.34
	relativă	0.9675	1	1.532	1.105	0.0695	0.9667	0.5544								

Scanned with OKEN Scanner

Parametrii			azot	aer	CO_2	O_2	H_2	CO	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	C_4H_{10}	gaze naturale	gaze de rafinărie	gaze de RC
Temperaturi °C	de fierbere *		-195,8	-195	-78.5	-183	-253	-192	**	**	**	**	**	**			
	de topire *		-210	-213	-56.5	-219	-259	-205	**	**	**	**	**	**			
	critică		146.8	-139,2	+31,84	-118.4	-240,2	-140	**	**	**	**	**	**			
Presiunea critică MPa			3,35	3,84	7,528	5.01	1,277	3.45	**	**	**	**	**	**			
Puteri calorifice	superioare	MJ/kg					141,9	10,09	55.56	51,98	50.35	50.44	49	49.63	54.65	48,37	50.98
		MJ/mc					12,8	12,68	39,93	65,94	60.13	93.88	87	121.6	41.43	57.37	67.21
	inferioară MJ/mc						12,01	10,09	50,08						37,44	52.42	60.39
Cantitate de aer necesară arderii la α = 1: Nmc aer / Nmc gaz							2,38	2,38	9,52	16,75	14,29	23	21,44	31,1	10.58	15.7	5,47
Vâscozitatea	dinamică a vaporilor 10^7 Ns/m²		165,92	171,79	138,1	192.67	83,4	166,04	102,99								
	cinematică ν 10^5 m²/s		13,55	13,56	7,1	13.73	93.8	13,55	14,71								
Solubilitatea gazului în apă la 0 °C * cm³/cm³			0,024	0,029	1.713	0.049	0.021	0,035	0,056								
Temperatura °C	de aprindere						410-590	610-658	545-800								
	de ardere						2210	2370	2045								
Limite de aprindere în amestec cu aerul %,*	inferioară						4	12,5	5								
	superioară						75	74	15								
Constanta gazelor R..J/kgK			296,65	281,53	185,26	259,7	4122,2	291,1	518,04								
Raport Cp/Cv la 0 °C *			1.401	1,404	1,31	1,404	1,41	1,401	1,32								
Căldura specifică kJ/kg °C	Cp la presiune constantă		1,042	1,008	0,819	0,9198	14,238	1,0416	2,1714								
	Cv la volum constant		0,7434	0,7182	0,63	0,6552	10.097	0,7434	1,6548								
Căldură latentă de topire kj/kg			25.62		190,26	13,86	173,4	33,6	255,8								
Conținut de gaze % vol ***							38,5	45	9,8								
kg/1 Nmc.							0,0895										

Notă: * la 101,3 KPa; ** vezi hidrocarburi; *** la care viteza de propagare a flăcării este max.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 49. **Specificațiile combustibililor pentru motoare și propunerile C.E. pentru anul 2000 [134].**

Parametrii Benzine	U.M.	Specificațiile curente	Specificații propuse pentru anul 2000	Valorile medii fără adoptarea propunerilor	Valoare medie preconizata, cu propunerile C.E.
-Presiune de vapori. vara	kPa max	până la 80	60	68	58
Benzen	% vol max	5.0	2.0	2.3	1.6
Aromatice	% vol max	nespecificat	45	40	37
Olefine	% vol max	nespecificat	18	11	<11
Sulf	ppm gr max	500	200	300	150
Combustibil diesel cifră cetanică	număr min	49	51	51	53
-poliaromate	ppm gr max	—	11	9	6
-densitate	kg/m max	860	845	843	835
-95% distilă până la	C max	370	360	355	350
Sulf	ppm gr max	500	350	450	300

Tabelul 50. **Caracteristicile unor combustibili reziduali.** [83; 100; 121]

Caracteristici	Tipuri conf. STAS			Combustibili reziduali comercializați pe piața mondială
	40/45	50/30	300/50S	
Densitate la 15 °C				până la 1.015
Vascozitate la: 50 °C, în °E max. 80 °C, în °E max. 100 °C, în °E max.	 40 9 -	 50 10 5	 300* 55* 20**	 70 10
Punct de congelare, °C, max.	45	30	50	40
Punct de inflamabilitate, °C, min.	90	90	100	90
Aciditate minerală si alcalinitate	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă
Apă % max.	1	1	1	1
Sediment % max.	1.2	1.2	1.5	
Apă si sediment, % max.	1.5	1.5	1.5	
Cifra de cocs max.	14	14	25	
Cenuse % max.	0.5	0.5	0.5	0.3
Parafina % max.				15
Putere calorifică inferioară kJ/kg kcal/kg min.	39800 (9500)	39400 (9400)	38600 (9200)	38600 (9200)
Sulf % max.	1	1	4.5	3.5
Vanadiu ppm max			150	
Sodiu ppm max.			200	
Asfaltare % greutate, maxim				45

Notă: * valori rezultate prin calcul; ** valoare rezultată prin determinare analitică.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru îmbunătățirea fluidității se folosesc o serie de aditivi (pentru combustibili grei sulfuroși se folosește de exemplu aditivul Shellswim-11T) până la 0,1% gr. Se mai folosesc și aditivi depresanți pentru coborârea temperaturii de congelare. Combustibilii grei pot fi atomizați cu abur în cazul în care vâscozitatea la arzător este de 2,2-2,4°E.

• **combustibili lichizi sintetici**, obținuți din nisipuri și șisturi bituminoase prin operații fizice de încălzire și de extracție cu solvenți. Proprietățile nisipurilor bituminoase de Athabasca (Canada) și a bitumului obținut din acestea sunt date în tabelul 51.

Tabelul 51. **Proprietățile bitumului și a nisipului bituminos de Athabasca.**

Bitum, densitatea	1,08
Vâscozitatea la 93 °C, P	1000
Idem la 10 °C, P	2000000 la 5000000
Raportul atomic hidrogen / carbon	1,4
Nisip, granulație, minus 200 mesh (deschidere ochiuri, 74-microni)	
Nisip cu bitum, permeabilitate, miliDarci	200 - 300
NIsip liber de bitum, permeabilitate, miliDarci	câteva unități
Nisip saturație cu bitum, % (rest apă)	0 - 90
Nisip conținut în bitum, % gr.	0 - 18

Recuperarea masei organice din șisturi se efectuează prin procese de pirogenare și prin procese de hidrogenare. Randamentele și compoziția combustibililor lichizi sintetici obținuți prin hidrogenarea directă a șisturilor sunt date în tabelul 52.

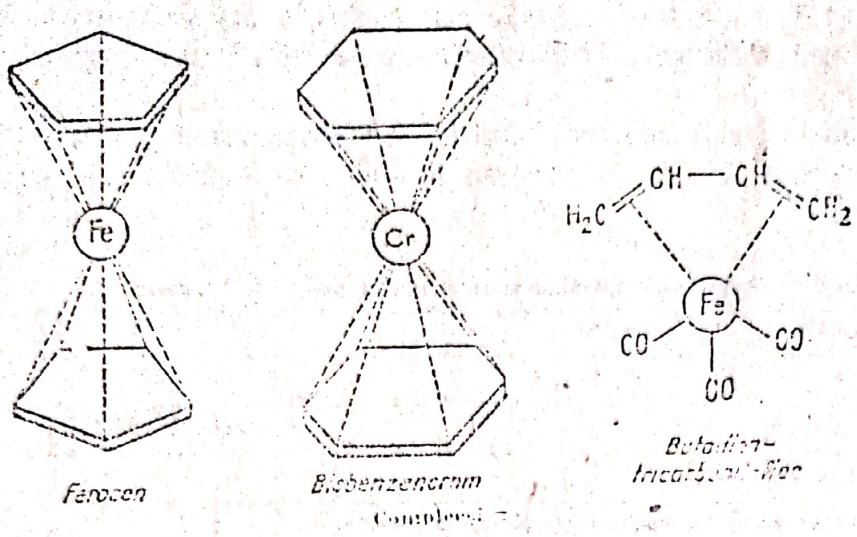
Tabelul 52. **Radamentul și compoziția lichidului obținut la hidrogenarea directă a șisturilor (date aproximative).**

Temperatura de hidrogenare °C	650	705	760
Produse obținute față de subst. organică din șist, %:			
Gaze	15	-	60
Fracție lichidă	80	46	>30
Fracție cu final de 204 °C:			
%asupra fracției lichide totale recuperate	28	31	26
compoziție, hidrocarburi %:			
saturate	30	7	5
olefine	60	38	35
aromatice	10	55	60
Total	100	100	100

• **combustibili solizi**, cărbunii, cocsul, lemnul, șistul bituminos.

complecși π, combinații complexe ale unor metale tranziționale (Fe, Cu, Ag, Ru, Pd, Pt, Mo, Ni, Mn, Cr, V, Ti, Rh, Ir) cu hidrocarburi (alchene, alcadiene, cicloalcadiene, arene). Caracteristic acestor combinații este legătura metal-hidrocarbură; ea se realizează prin ocuparea orbitalilor hibrizi de tip "dp" ai metalului cu electronii π ai hidrocarburii. Exemple de complecși π sunt date în fig. 62. [5]

Scanned with OKEN Scanner



Ferocen

Fig. 62. Complecși π.

compuși. mai multe tipuri de atomi legați între ei printr-un anumit tip de legături chimice, într-un raport determinat.

• **compuși asfaltici**. heterocompuși care se găsesc în țiței și care conțin proporții mari de oxigen, sulf și azot. În tabelul 53 sunt dați compușii asfaltici prezenți în diferite țițeiuri.

Tabelul 53. **Compușii asfaltici în țițeiuri [27; 38; 48; 83; 101; 119]**

Proveniența țițeiurilor	Natura	Densitatea, 15 °C	Rășini, %	Asfaltene, %
România				
Moreni	ceros	0.834	8,8	0.05
Moreni	neceros	0.915	17,4	0.05
Ticleni (Oltenia)	ceros	0.835	7.8	0.20
Ticleni	neceros	0.865	13.5	0.11
Hintești (Pitești)	neceros	0.907	20.0	1.20
Moinești (Moldova)	ceros	0.862	12.0	0.60
C.I.S.				
Balahan	neceros		6.0	0.50
Groznâi	ceros	0.841	4.3	0.91
Groznâi	neceros	0.835	7.7	1.80
Kaluga	neceros	0.955	14.8	0.94
Bibi-Elibat	-		9.0	0.30
SUA				
Pensylvania	ceros	0.805	1.5	0.00
Texas	-	0.845	5.0	1.30
Mexic Panuca	asfaltos	0.988	26.0	12.50

• **compuși carbociclici**, compușii ciclici formați din atomi de carbon. Compușii carbociclici se împart în: saturați (I), nesaturați (II) și aromatici (III).

(I) ciclopentan (II) ciclopentadiena-(1,3) (III) benzen

- **compuși carbonilici**, compuși care au în moleculă grupa carbonilică $>C=O$.
- **compuși cu sulf**, sub formă de hidrogen sulfurat (v. hidrogen sulfurat), mercaptani, sulfuri și disulfuri, prezenți în țiței (tabelul 54)

Tabelul 54. **Compuși cu sulf prezenți în țiței [119]**

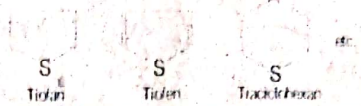
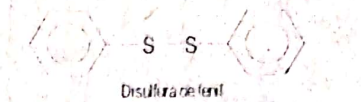
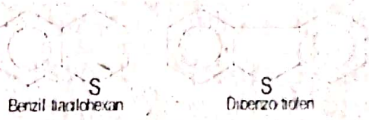
Compusul cu sulf	Formula	Masa moleculară	Densitatea, d_4^{20}	Indicele de refracție, n_D^{20}	Temperatura de:		Căldură specifică la 298,18 K	
					topire 1 bar, °C	fierbere 1 bar, °C	kcal/mol	kJ/mol
Mercaptani								
Metil mercaptan	CH_3—SH	48,11	0,8665	-	-123,02	5,95	12,01	50,27
Etil mercaptan	C_2H_5—SH	62,13	0,8375	1,4313	-147,97	35,04	17,37	72,71
n-Propil mercaptan	C_3H_7—SH	76, 16	0,8407	1,4380	-113,80	67,82	22,65	94,82
Izopropil mercaptan	C_3H_7—SH	76,16	0,8148	1,4256	-130,63	52,60	-	
Naftil mercaptan	$C_{10}H_7$—SH	160,23	-	-	81	286 - 288	-	
Ciclohexil mercaptan	C_6H_{11}—SH	116,22	0,9782	1,481	-	158 - 160	-	
Benzil-mercaptan	C_6H_5—SH	110,17	1,0766	1,5893	-14,8	168	-	
Sulfuri								
Dimetil sulfură	CH_3SCH_3	62,13	0,8483	1,4335	-98,25	37,3	17,71	74,14
Metil-etil-sulfură	CH_3–S–C_2H_5	76,16	0,8422	1,4403	-105,91	66	27,73	116,08
Dietil sulfură	C_2H_5—SC_2H_5	90,19	0,8363	1,4427	-103,91	92	27,97	117,09
Metil-fenil sulfură	$CH_3SC_6H_5$	124,20	1,0579	1,5868	-	193	-	
Etil-fenil sulfură	$C_2H_5SC_6H_5$	138,23	1,0211	1,5678	-	205	-	
Difenil sulfură	$C_6H_5SC_6H_5$	186,27	1,1185	1,635/18,5 °C	sub -40	296 - 297	-	
Disulfuri								
Disulfură de metil	CH_3SSCH_3	94,20	1,0623	1,5259	-84,69	110	22,54	94,35
Disulfură de etil	$C_2H_5SSC_2H_5$	122,25	0,9933	1,5072	-101,46	154	33,78	141,41
Disulfură de fenil	$C_6H_5SSC_6H_5$	218,33	-	-	61	310	-	
Sulf în heterocicluri, tiofen	C_4H_4S	84,14	1,06485	1,5289	-38,21	84,16	-	
Tetrahidrotiofen	C_4H_8S	88,17	0,998	1,5047	-96,07	121,2	-	
Tiaciclohexan	$C_5H_{10}S$	102,2	0,9856	1,5067	19,07	141,6	-	
2,3 Benzotiofen	C_8H_6S	134,19	d_4^{30} 1,1486	-	32	220 - 221	-	
Dibenzotiofen	$C_{12}H_8S$	184,25	-	-	99	332 - 333	-	

În fig. 63 și tabelele 55 și 56 se prezintă distribuția compușilor cu sulf, azot și oxigen, în fracțiile a două țițeiuri și respectiv în produse.

Tabelul 55. **Tipul și structura compușilor cu sulf în unele fracții petroliere.**

Nr. de C ai hidrocarburilor		Tipul și structura compușilor cu sulf în aceste fracții
în benzină până la 200 °C	în fracția 200-300 °C	
C_2 - C_8	C_9 - C_{21}	Mercaptani: R–S–H
C_5 - C_7	C_8	Alc.–S–H, Ar.–S–H
C_2 - C_8	C_9 - C_{20}	Sulfuri: R–S–R'
C_7	C_8	Alc.–S–Alc.; Alc.–S–Ci.Alc.; Alc.–S–Ar.

Scanned with OKEN Scanner

Nr. de C ai hidrocarburilor		Tipul și structura compușilor cu sulf în aceste fracții
în benzină până la 200 °C	în fracția 200-300 °C	
C_1 - C	C_8	
	C_9 - C_9	
	C_{12}	Disulfuri: R–S–S–R'
C_4 - C_9	C_{10}	
	C_8 - C_{12}	

Notă: Alc. - Radical alcanic; Ar. - Radical aromatic; Ci.Alc. - Radical cicloalcanic.

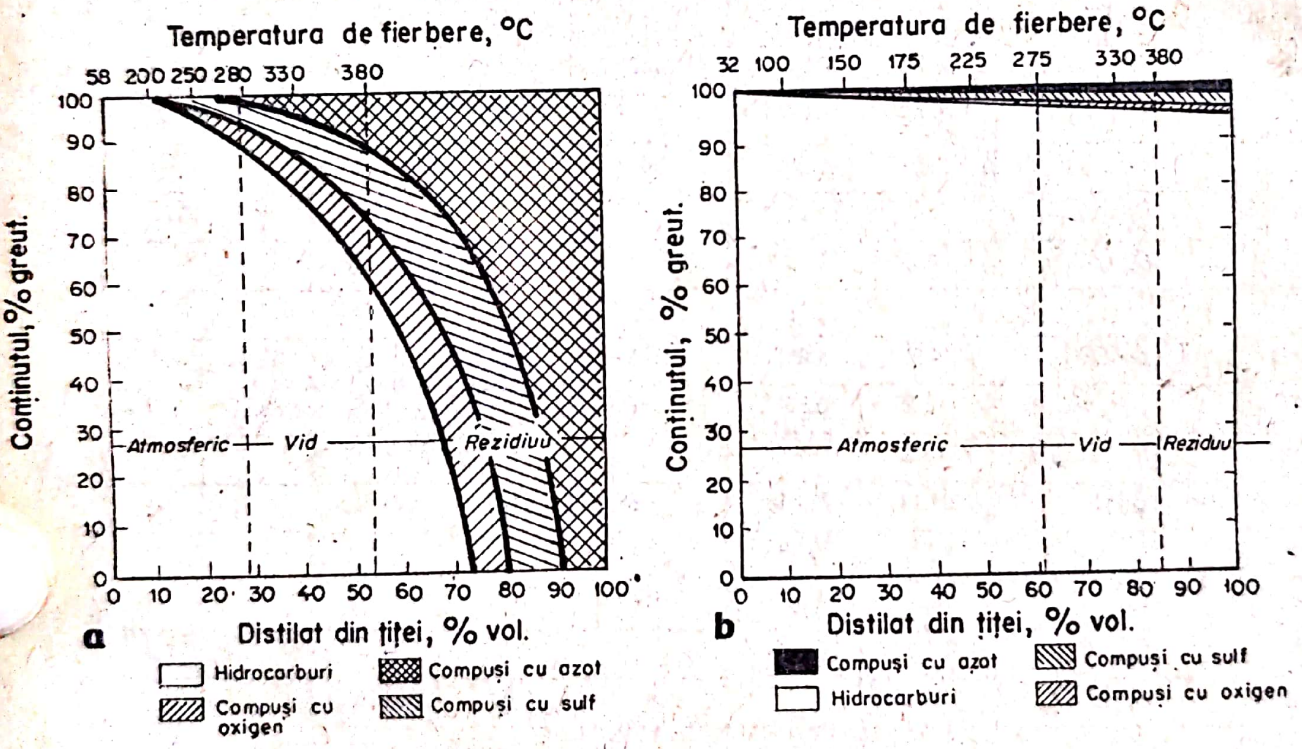


Fig. 63. Distribuția compușilor cu sulf, azot și oxigen în fracțiunile a două țițeiuri reprezentative: a) - țiței de Willington, b) - țiței de Poca-City

Tabelul 56. **Compuși cu sulf conținuți în unele fracții petroliere, % gr.**

Produsul	Sulf elementar	Mercaptani	Disulfuri	Sulfuri	Sulf netiofenic	Sulf tiofenic	Total	Sulf netiofenic, % față de sulf total
Benzină DA	0,013	0,003	0,024	0,159	Alți comp. cu S 0,018			
Benzină comercială		< 0,001	0,007	0,01	0,02	0,09	0,11	18
Idem		-	-	0,01	0,02	0,09	-	18
Benzină de cracare catalitică		0,003	0,001	0,014	0,018	1,18	1,20	2
Benzină de cracare termică		0,12	0,03	0,39	0,54	1,52	2,06	26

Scanned with OKEN Scanner

Produsul	Sulf elementar	Mercaptani	Disulfuri	Sulfuri	Sulf netiofenic	Sulf tiofenic	Total	Sulf netiofenic, % față de sulf total
Combustibil reactor		< 0,001	< 0,002	0,072	0,072	0,13	0,20	36
Motorină de cracare catalitică		< 0,001	< 0,001	0,002	0,002	0,10	0,10	2
Ulei lubrifiant		0,0025	0,001	0,016	0,18	0,10	0,28	64
Idem		-	-	0,017	0,19	0,09	-	68
Idem		0,025	0,012	0,050	0,087	0,053	0,14	62
Idem		-	-	0,052	0,089	0,051	-	64
Distilat de cracare termică		0,004	0,005	0,47	0,48	0,85	1,33	36
Idem		-	-	-	0,78	1,62	2,40	32
Idem		-	-	-	0,80	1,60	-	33
Păcură de compoziție fracționară largă		0,006	0,007	0,88	0,89	0,81	1,70	52
Idem		-	-	0,89	0,90	0,80	-	53
Păcură de compoziție fracționară îngustă		0,01	0,01	1,0	1,0	1,1	2,08	49

• **compuși fenolici**, grupă de compuși organici naturali de proveniență secundară, cuprinzând fenolii și derivații lor. În fig. 64 sunt date formulele unor compuși fenolici și ai unor derivați.

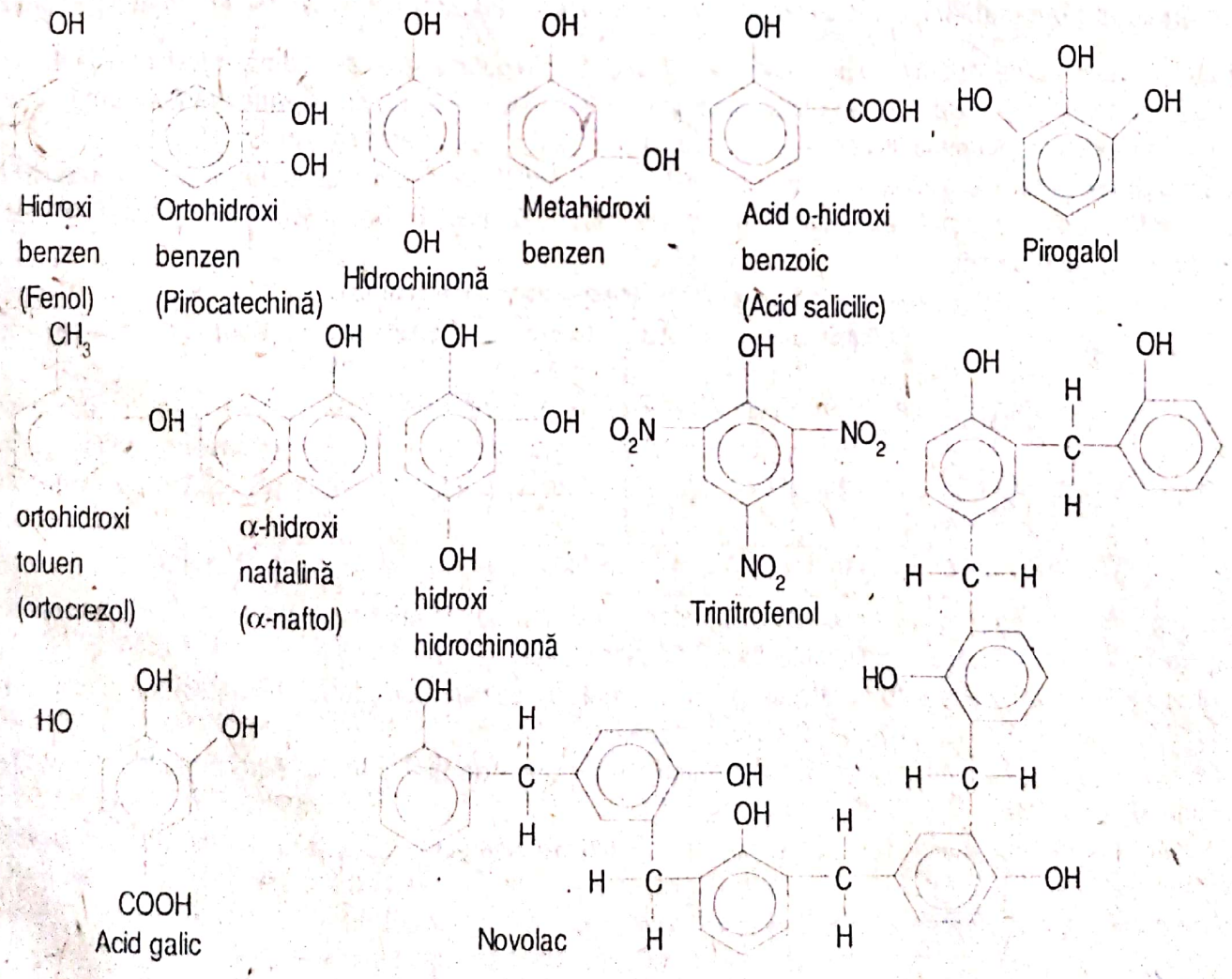
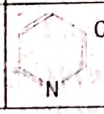


Fig. 64. Compuși fenolici și unii din derivați

• **compuși nitrilici**, compuși care conțin una sau câteva grupe cian-C≡N legați la radicalul organicR–C≡N . În tabelul 57 sunt date proprietățile unor compuși nitrilici.

Tabelul 57. **Proprietățile fizice ale unor compuși nitrilici.**

Compusul	Formula chimică	Temperaturi °C Topire	Fierbere	d_4^{20}	n_D^{20}
Acetonitril	CH_3CN	-45,72	81,6	0,7857	1,3441
Stearonitril	$C_{17}H_{35}CN$	40,88	357,4	0,8178*	1,4389**
Acrilonitril	$CH_2=CHCN$	-83,55	77,3	0,8064	1,3914
Metacrilonitril	$CH_2=C(CH_3)CN$	-35,8	90,3	0,8001	1,4003
Alil-izonitril	$CH_2=CHCH_2CN$	-86,8	118,5	0,8377	1,4059
Tetracianoetilena	$(NC)_2C=C(CN)_2$	198 - 200	223	-	-
Adipodinitril	$NC(CH_2)_4CN$	3,5	295	0,9620	1,4385
Benzonitril	C_6H_5CN	-12,8	191,1	1,0051	1,5280
Fenilacetonitril	$C_6H_5CH_2CN$	-23,8	107***	1,018	1,5242
3 cianopiridină		50	205 - 208	-	-

Notă: * la 41°C; ** la 45°C; *** la 12 mmHg.

• **compuși organo-metalici**, compuși organici în care există legătura carbon-metal $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-M$. Atomul de carbon al acestei legături poate aparține unui radical alchil sau aril. Legătura este de natură covalent-polară, ea se polarizează total dacă metalul este puteric electropozitiv (Cs, Rb, K, Ba, Sr) sau devine predominant covalentă, când electropozitivitatea metalului este foarte scăzută sau când creste valența sa (Hg, Sn, Pb etc).

• **compuși oxigenați**, folosiți la fabricarea bezinelor, eteri (MTBE-metil-terțiar butil eter; ETBE - etil-terțiar butil eter; TAME - terțiar amil metil eter; DIPE - diizopropil eter). În tabelul 58 sunt date proprietățile de amestec ale acestor compuși oxigenați.

Tabelul 58. **Proprietățile de amestec ale compușilor oxigenați.**

	Cifră octanică de amestec (R + M)/2	Oxigen % gr.	Presiune de vapori Reid, toor
MTBE	109	18,2	413
ETBE	110	15,7	207
TAME	104,5	15,7	155
DIPE	105	15,7	258

Combustibilii cu conținut ridicat de compuși oxigenați (~ 2,6% oxigen în benzină) permit o mai eficientă ardere la altitudini înalte și o reducere a conținutului de CO în gazele arse.

• **compuși poluanți**, substanțe cu efecte toxice, prezente în gazele arse (de la cuptoarele tehnologice, de la motoarele cu ardere internă, de la facle) și din alte surse.

În tabelul 59 sunt dați principalii compuși poluanți din industria de prelucrare a hidrocarburilor, concentrațiile maxime admise (CMA).

În cazul prezentei mai multor substanțe poluante cu acțiune sinergetică (SO_2, NO_2 si NH_3; SO_2, F, pulberi în suspensie etc.).

Concentratia maximă admisibilă se calculează cu formula:

$$\frac{c_1}{cma_1} + \frac{c_2}{cma_2} + \ldots + \frac{c_i}{cma_i} \leq 1$$

în care: c_1, c_2..... c_i concentrațiile substanțelor poluante; cma_1, cma_2, ...cma_i concentrațiile maxime admise pentru substanțe poluante 1, 2, ...i în aer.[95]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 59. **Concentrațiile maxime admisibile (CMA) a principalilor compuși poluanți din industria de prelucrare a hidrocarburilor.**

A. Unii din compușii poluanți ai aerului
a) Conform STAS 12574-87 (în zonele protejate, valori medii de scurtă durată, 30 min)
b) Conform ordinului 462/1993 al Ministerului apelor, pădurilor și protecției mediului
c) Emisii de poluanți, conform STAS-12574-87 (concentrații în aer la nivelul solului)
d) În atmosfera la locurile de muncă, connform codului francez [23]. Expunere în timpul de 8 ore de lucru.

B. Unii din produșii poluanți ai apei și condiții la deversare în emisari
a) ape din categoria de calitate a I-a conform STAS 4706-88 (apă pentru alimentarea centralizată)
b) în apele de suprafață de categoria a II-a conform STAS 4706-88 (apă pentru reproducerea și dezvoltarea fondului piscicol, scopuri urbanistice și de agrement, alimentarea cu apă a unor procese tehnologice industriale)
c) ape de categoria a III-a conform STAS 4706-88 (pentru irigare culturi, alimentarea hidrocentalelor, etc)
d) în apele ce se deversează în emisari de categoria a II-a.

Denumirea compusului poluant	CMA mg/mc				Indicatorul	Categoria de calitate			
	a	b	c	d		a	b	c	d
Oxizi de sulf SO_x	0,75	0,75	0,75	5	Concentrația ionilor de hidrogen (pH) unități de pH	6,5 - 8,5 (conform STAS 6325-75)			
Oxizi de azot NO NO_x	0,3	0,3	0,3	30 6*	Substanțe organice consum biochimic de oxigen CBO_5 **	5	7	12	15
Oxizi de carbon CO	6	6	6	55	Consum chimic de oxigen (CCO) ** - prin metoda cu $KMnO_4$ - prin metoda cu $K_2Cr_2O_7$	10 10	20 20	30 30	7 7
Hidrogen sulfurat	0.01 5	-	-	7	produse petroliere **	0,1	0,1	0,1	0,3
Clor	0.1	-	-	2*	Fenoli antrenabili cu vapori de apă **	0.001	0.02	0.05	0.02
Fenol	0.1	-	-	19	Cianuri (CN) **	0,01	0.01	0,01	0,01
Sulfură de carbon	0,03	-	-	30	Suspensii mecanice **	-	40	40	40
Hidrocarburi C_nH_{12} benzen	1,5	-	-	500	Cloruri (Cl) **	250	300	300	300
Pulberi în suspensie	0.5	-	-		Sulfați (SO_4^{2-}) **	200	400	400	400

Nota: * CMA pentru expunere; ** mg/dm^3 max.

concentrație, cantitatea de substanță dizolvată conținută într-o aumită cantitate de soluție sau solvent.

- **concentrație de masă**,: $m_i = G_i / G$
- **concentrație molală**, cantitatea de substanță conținută într-o soluție exprimată în molecule-gram (moli) la 1000 g solvent.
- **concentrație molară**, cantitatea de substanță conținută într-o soluție exprimată în molecule-gram la litru de soluție ($x_i = N_i/N$)
- **concentrație normală**, cantitatea de substanță conținută într-o soluție exprimată în echivalenți gram la litru de soluție.
- **concentrație procentuală**, cantitatea de substanță conținută într-o soluție exprimată în grame de substanță la 100 g soluție (procente în greutate) sau în volume de substanță dizolvată în 100 ml soluție (procente în volum). Relațiile dintre concentrațiile de masă (m_i), molare (x_i) și volumare v_i. $m_i = x_i \cdot M_i / M$
- **concentrație volumară** $v_i = V_i / V$; $m_i = x_i \cdot M_i / M = v_i \cdot \gamma_i / \gamma$

condensare, transformarea substanțelor din stare de vapori în stare de lichid sau solid în condiții în care parametrii sunt inferiori celor critici. Condensarea este larg folosită în industria de prelucrare a hidrocarburilor, printre care și condensarea fracționată pentru separarea amestecurilor de hidrocarburi.

- **condensare capilară**, lichefierea vaporilor în microporii adsorbenților la presiuni mai mici decât ai vaporilor saturați (p_s) deasupra suprafetei plane, la temperatura dată. Datorită condensării capilare adsorbenții pot adsorbi

Scanned with OKEN Scanner

cantități importante de substanță din faza gazoasă.

• **condensare fracționată**, separarea vaporilor și a amestecurilor de vapori și gaze, prin răcire cu formare de lichide. Condensarea parțială și separarea lichidului de vapori, succesiv, constituie fundamentul procesului de condensare fracționată. Schema de principiu a unei instalații de condensare fracționată este dată în figura 65.

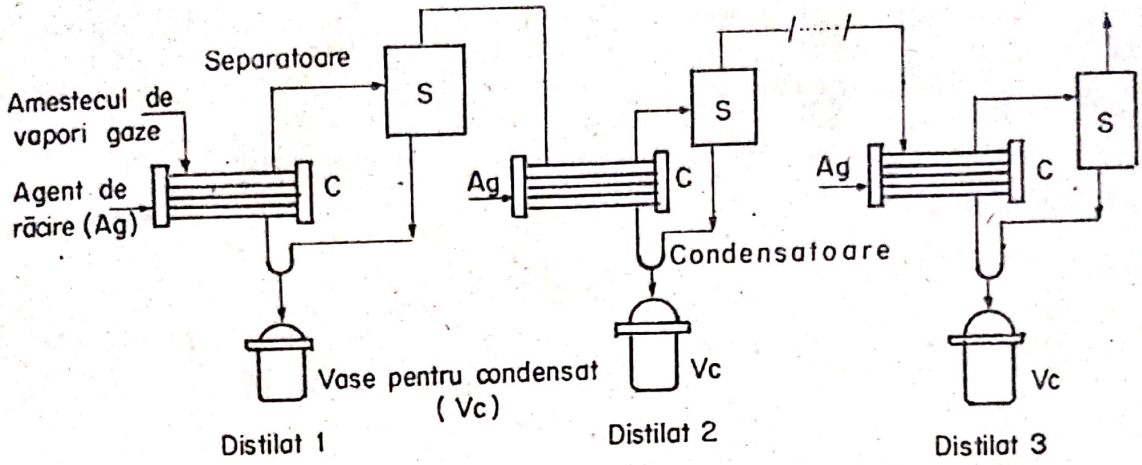


Fig. 65. Schema de principiu a unei instalații de condensare fracționată.

• **condensare retrogradă**, reprezintă o metodă de separare a hidrocarburilor prin fracționare-condensare, caracterizată de o răcire parțială, prin coborârea presiunii în sisteme de separare a amestecului de gaze răcite. În domeniul fenomenelor retrograde prin scăderea presiunii se reduce volatilizarea hidrocarburilor mai grele decât componentul cel mai volatil, cu alte cuvinte, coboară constantele lor de echilibru, favorizând separarea componenților.

condiționarea magnetică a apei pentru răcire și pentru cazane cu domeniul de funcționare între 0 °C și 200 °C, se bazează pe folosirea unor elemente magnetice, care generează un câmp magnetic ce nu mai permite cristalizarea sărurilor și formarea depunerilor tari.

conductibilitatea termică, proprietatea substanțelor de a transmite căldură ca urmare a mișcării moleculor, ionilor, electronilor liberi etc. Forța motrice a procesului este diferența de temperatură, dintre particulele care participă la transmiterea căldurii. În figura 66 sunt date conductibilitățile termice ale fracțiilor petroliere lichide la diferite temperaturi, iar în figura 67 este dată conductibilitatea termică a unor hidrocarburi gazoase, gaze și vapori la presiune atmosferică

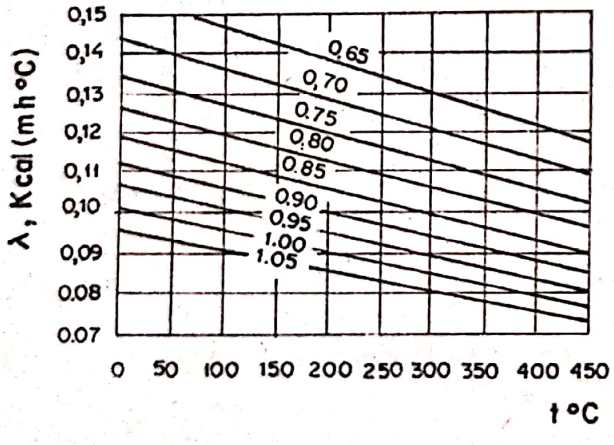


Fig. 66. Relația dintre conductibilitatea termică (λ) a fracțiilor petroliere lichide, temperatură și densitate (ρ) [109]

constanta universală a gazelor, R, valoare a raportului dintre produsul presiunii cu volumul gazului (la 0 °C) și temperatura absolută pentru un mol de gaz: $R = P_0V_0 / T_0$; Pentru gazele ideale $R = 0{,}082\ l \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 1{,}986\ cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 8{,}3144\ J/\ mol\ K$

constantă, mărime cu valoarea fixă.

• **constantă de disociere**, constanta de echilibru pentru procesele de disociere. Pentru procesul

$$K_nA_m \rightleftarrows nK^{a+} + mA^{b-}\ ;\ K = \frac{[K^{a+}]^n[A^{b-}]^m}{[K_nA_m]}\ .$$

Această relație corespunde pentru soluții diluate ale electroliților slabi.

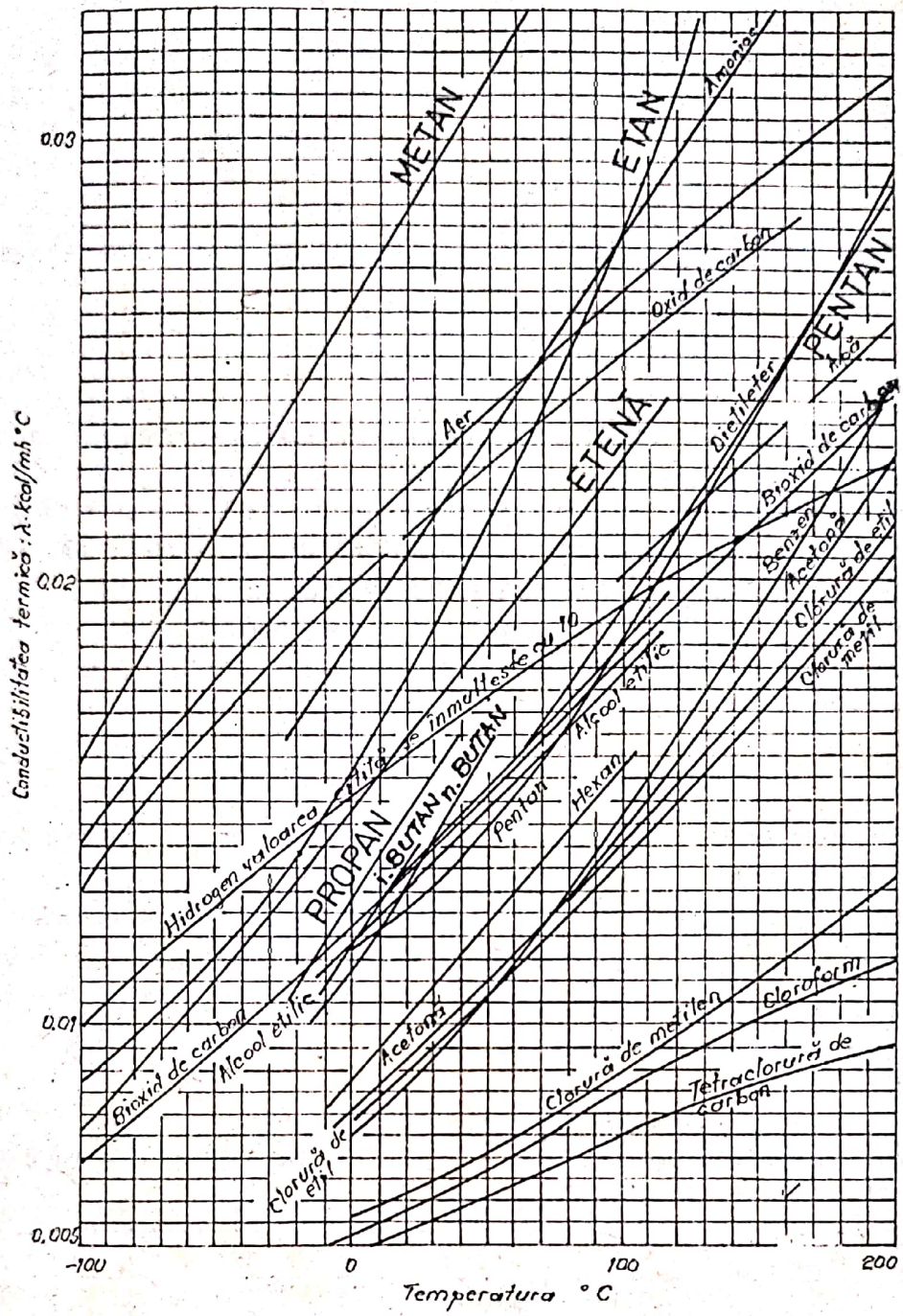


Fig. 67. Conductibilitatea termică a unor hidrocarburi gazoase, gaze și vapori la presiune atmosferică [9; 119].

• **constantă de disociere a acizilor** (constantă de aciditate) K_a, caracterizează gradul de transfer al protonului în solvent (apă): $HX \rightleftarrows H^+$(în solvent) + X^-(în solvent) ; $K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$

• **constantă de disociere a bazelor** (constanta de bazicitate) K_b - constanta de echilibru care caracterizează interacțiunea bazei cu apa ca solvent. De exemplu, pentru procesul $A^- + HOH \rightleftarrows HA$(de apă) + OH^-(de apă) ; $K_b = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A]}$

• **constantă de echilibru a fazelor** ($K = y / x$) în cazul sistemelor de vapori-lichid în echilibru, presiunea parțială a fiecărui component "p_i" în faza de vapori și în faza lichidă trebuie să fie egale, ceea ce se exprimă prin relația Raoult-Dalton: $p_i = py'_i = P_i \cdot x'_i$; în care: x'_i și y'_i fracții molare ale componentului în fazele de vapori și respectiv în lichid, în echilibru. Din această relație se poate determina constanta de echilibru a fazelor ca raport între concentrația moleculară a componentului în faza de vapori și în fază lichidă: $y'_i / x'_i = P_i / p = K_i$. Constanta de echilibru depinde de presiunea totală și de temperatura din sistem. În manualele de inginerie sunt date

constantele de echilibru pentru hidrocarburi pentru diferite temperaturi și presiuni [119, 136]. Cu ajutorul constantelor de echilibru se efectuează calculele pentru sistemele bi și multicomponente de compoziție cunoscută, folosind relațiile [120] :

$$\Sigma K_i x'_i = 1 \; ; \; \Sigma y'_i / K_i = 1.$$

• **constantă de echilibru pentru reacții chimice "K"**, raportul dintre constanta vitezei reacției directe și a constantei vitezei de reacție inversă:

$$nA + mB \rightleftarrows pD + qE \; ; \; K = \frac{[D]^p[E]^q}{[A]^n + [B]^m} \; ; \; K = f(T),$$

indicii care însoțesc pe K au următoarele semnificații: K_a-constanta de echilibru chimic exprimată prin activități; K_c-constanta de echilibru chimic exprimată prin concentrații molare; K_p-constanta de echilibru chimic exprimată prin presiuni parțiale; K_A-constanta de echilibru chimic exprimată prin aciditați; K_B-constanta de echilibru chimic exprimată prin bazicități. Unitatea de măsură $l^n \cdot mol^{-n}$. În cazul aciditătii CH–, din reacții de tipul: RR'R''CH + B (bază) $\rightleftarrows$ RR'R''C^- + BH^+ evaluarea cantitativă a aciditătii se face de regulă prin $p \cdot K_a = - lgK$

• **constantă de viteză de reacție** coeficient de proporționalitate în relațiile cinetice ale reacțiilor chimice care redau legătura dintre viteza de reacție "r" și concentrațiile componenților care participă în reacție.
Pentru o reacție bimoleculară de tipul:

$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \text{produse}$$

care are loc cu volum constant $r = k [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}$, în care: ν_A și ν_B sunt coeficienți stoechiometrici și k constanta de viteză k =r în cazurile în care A = B = 1 mol/l (v. cinetică)

• **constantă dielectrică**, mărime care arată de câte ori forța de atracție electrostatică dintre două sarcini electrice este mai mică într-un mediu dat decât în vid. Într-un mediu cu constantă dielectrică ε, forța de atracție dintre două sarcini electrice e_1 și e_2, situate la distanța "r" este dată de relația: $F=(1/\varepsilon)\cdot(e_1e_2/r^2)$
Constanta dielectrică este o mărime caracteristică fiecărei substanțe. În tabelul 60 sunt date constantele dielectrice ale unor hidrocarburi.

Tabelul 60. **Constatele dielectrice ale unor hidrocarburi [123].**

	const. dielectrică	interval de temp. °C		const. dielectrică	interval de temp. °C
Metan	1,70	-181÷-159	n-Octan	1,948	-50÷+110
Propan	1,61	-90÷+15	n-Nonan	1,972	-50÷+150
Propilenă	1,875	+21÷+92	Decan	1,991	-30÷+170
n-Pentan	1,844	-50÷+30	n-Undecan	2,005	-10÷+190
Etilciclopropan	1,933	20	Dodecan	2,014	-10÷210
Ciclopentan	2,095	15	n-Hexadecan	2,0632	+20÷+55
Izopren	2,098	-75÷+25	n-Octadecan	2,149	25
n-Hexan	1,8924	+21÷+51	n-Docosan	2,00	20
3-Metil pentan	1,9067	+20÷+51	Izopentan	1,870	-130÷0
Ciclohexan	2,044	+6÷+38	1-Pentenă	2,017	20
Benzen	2,284	+10÷+60	2-Metil-1-butenă	2,18	20
n-Heptan	1,930	-90÷+90	Ciclopentan	1,965	20

constante fizice, mărimi care reprezintă valorile numerice ale proprietăților fizice (greutate specifică, temperatură de topire, de fierbere, indice de refracție, solubilitate etc.) ale unei substanțe.

• **constante fizice fundamentale**, constante universale cu o largă aplicabilitate. În tabelul 61 sunt date principalele constante fundamentale [48].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 61. **Constante fizico-chimice fundamentale [48].**

Constanta	Simbolul	Valoarea
Gravitațională	G	$6,6720(41)\cdot10^{-11}$ Nm² / kg²
Magnetică	μ_o	$1,256637061(44)\cdot10^{-6}$ H / m
Electrică	ε_o	$8,85418782(7)\cdot10^{-12}$ F / m
Universală a gazelor	R	8,31441(26) J / (mol / K)
Avogadro	N_A	$6,022045(31)\cdot10^{23}$ mol^{-1}
Boltzmann	r	$1,380662(44)\cdot10^{-23}$ J / K
Vina	b	$2,897790(90)\cdot10^{-3}$ m·K
Lockmidt	N_L	$2,686754(86)\cdot10^{25}$ m^{-3}
Planck	h h=h/(2π)	$6,626176(36)\cdot10^{-34}$ Js $1,0545887(57)\cdot10^{-34}$ Js
Ridberg	R_∞	$1,097373177(83)\cdot10^{7}$ m^{-1}
Stefan Boltzmann	σ	$5,67032(71)\cdot10^{-8}$ W / (m²·K⁴)
Faraday	F	$9,648456(27)\cdot10^{4}$ C / mol
Viteza luminii în vacuúm	c	$2,99792458(1,2)\cdot10^{8}$ m / s
razei Bohr	a_o	$5,2917706(44)\cdot10^{-11}$ m
electronului clasic	r_e	$2,817938(7)\cdot10^{-15}$ m
Magneton		
- a lui Bohr	μ_B	$9,274078\cdot10^{-24}$ J / Tl
- nuclear	μ_N	$5,050824\cdot10^{-27}$ J / Tl
Unitatea de masă atomică	uma	$1,6605655(86)\cdot10^{-27}$ kg
Masă de repaus		
- a protonului	m_p	$1,6726485(86)\cdot10^{-27}$ kg 1,007276470(11) uma
- a electronului	m_e	$9,109534(47)\cdot10^{-31}$ kg $5,4858026(21)\cdot10^{-4}$ uma
- a neutronului	m_n	$1,6749543(86)\cdot10^{-27}$ kg 1,008665012(37) uma
Raportul masei protonului la masa electronului	m_p / p_e	1836,15152(70)
Sarcină elementară	e	$1,6021892(46)\cdot10^{-19}$ C
Raportul sarcinei electronului față de masa sa	e / m_e	$1,7588047(49)\cdot10^{11}$ C / kg
Masele atomilor		
- hidrogenului	m(^{1}H)	1,007825036(11) uma
- deuteriului	m(^{2}H)	2,014101795(21) uma
- heliului	m(^{4}He)	4,002603267(48) uma
Volumul molar al gazului ideal în condiții normale (To=273,15 K; p_o=101325 Pa)	V_m	$22,41383(70)\cdot10^{-3}$ m³ / mol
Echivalențe energetice pentru uma	uma	$1,492442(8)\cdot10^{-10}$ J
- masa protonului		$1,503302(8)\cdot10^{-10}$ J
- masa elecronului		$8,187241(42)\cdot10^{-14}$ J
- masa neutronului		$1,505374(8)\cdot10^{-10}$ J

Scanned with OKEN Scanner

convecție, trasfer de energie sub formă de căldură (dintre un fluid și un solid, fluidul având o mișcare relativă în raport cu solidul). [88]

copolimer, produs macromolecular rezultat din polimerizarea concomitentă a două tipuri de monomeri distincte.

coroziune, proces chimic sau electrochimic de degradare superficială sau în adâncime a unui metal sub acțiunea unor agenți chimici. Coroziunile chimice tipice sunt menționate în tabelul 62.

Tabelul 62. **Principalele tipuri de coroziuni din industria de prelucrare a hidrocarburilor.**

Denumirea coroziunii	Agentul coroziv	Condițiile în care are loc	Aspectul coroziunii	Măsuri de protecție pentru metale
fisurantă sub sarcină (blistering)	H_2S, în prezența apei	Temp. normală (40-100 °C)	Materialul se umflă (se formează în metal băsici)	Folosire de materiale fără incluziuni
naftenică	acizi organici	f. puternice la 270 °C	rizuri, șanțuri	placaje din inox 18/8 cu 2% Mo
politionică	acizi organici politionici	în medii umede	fisuri	inox stabilizat cu titan
sulfhidrică	compuși cu sulf	260 - 500 °C	punctiform (pitting)	placaje cu 13 % Cr

Hidrogenul atomar provoacă coroziuni fisurante (blistering). Hidrogenul sulfurat provoacă coroziuni ca urmare a reacțiilor: $H_2S + Fe \rightarrow FeS + H_2$; $2\,H_2S \rightarrow 2\,H^+ + 2\,HS^-$; $FeS + 2\,HS^- \rightarrow FeS + 2\,H^+ + S$

Vitezele de coroziune se pot calcula cu relația [48] : $k = (C_m / \rho)\cdot 10^{-3}$, în care: C_m - pierderea de metal prin coroziune g/(m³.an); ρ - densitatea metalului în g/cm³. În tabelul 63 este dată clasificarea metalelor după comportarea la coroziune în tabela cu zece puncte de caracterizare.

Tabelul 63. **Clasificarea metalelor după comportarea la coroziune.**

pct.	Adâncimea de coroziune în mm / an	viteza de coroziune			
		Fier și aliaje cu fier	Cupru și aliaje cu cupru	Plumb și aliaje cu plumb	Aluminiu și aliaje cu aluminiu
1	< 0,001	< 0,0009	< 0,001	< 0,0013	< 0,0003
2	0,001 - 0,005	0,0009 - 0,045	0,001 - 0,005	0,0013 - 0,0065	0,0003 - 0,0015
3	0,005 - 0,010	0,0045 - 0,009	0,005 - 0,01	0,006 - 0,013	0,0025 - 0,003
4	0,01 - 0,05	0,0[illegible] - 0,045	0,01 - 0,05	0,013 - 0,065	0,003 - 0,025
5	0,05 - 0,10	0,045 - 0,09	0,05 - 0,10	0,065 - 0,13	0,025 - 0,03
6	0,1 - 0,5	0,09 - 0,45	0,10 - 0,5	0,13 - 0,65	0,03 - 0,15
7	0,5 - 1,0	0,45 - 0,9	0,5 - 1,0	0,65 - 1,3	0,15 - 0,3
8	1,0 - 5,0	0,9 - 4,5	1,0 - 5,0	1,3 - 6,5	0,3 - 1,5
9	5,0 - 10,0	4,5 - 9,0	5,0 - 10,0	6,5 - 13,0	1,5 - 3,0
10	> 10,0	> 9,0	> 10,0	> 13,0	> 3,0

În mediile în care există hidrogen sulfurat au loc coroziuni la temperatura mediului ambiant în prezența apei. La rezervoarele în care se depozitează țițeiul ce conține H_2S se deteriorează capacele și partea inferioară. Capacele se corodează ca urmare a condensării vaporilor de apă în care se dizolvă H_2S și oxigenul. Dintre metodele de protecție se recomandă aluminizarea la temperaturi scăzute în plasmă, (condiții în care se realizează difuzia aluminiului în materialul de bază). Acoperirea prin electroforează asigură acoperirea metalului de bază cu un strat de aluminiu de 50-80 $\cdot 10^{-6}$ m.

covalență, legătură chimică prin punerea în comun de fiecare atom, a unor electroni. În moleculele H_2, F_2 și N_2, atomii de hidrogen și fluor sunt monovalenți și formulele lor electronice sunt: H··H ; F··F, iar a atomului de azot care este trivalent: N⋮N. Corespunzător metodei legăturilor de valență, toate legăturile covalente sunt considerate ca fiind legături între două centre, covalența atomică este egală cu numărul perechilor de electroni, formați în atomul respectiv.

cracare, reacții și procese fizico-chimice caracterizate prin ruperea unor legături C–C sub influența temperaturii, cu formare de hidrocarburi cu masă moleculară mai mică. Ruperea legăturilor C–C are loc în ordinea: alcani >

Scanned with OKEN Scanner

cicloalcani > arene . Cele mai importante procese de cracare folosite în prelucrarea țițeiului și a hidrocarburilor sunt: cracarea catalitică, cracarea termică, cracarea oxidativă, piroliza, cocsarea, reducerea vâscozității.

cracare catalitică proces de conversie a distilatelor grele și a unor produse reziduale parafinice, în benzine cu cifre octanice ridicate, distilate medii și gaze petroliere lichefiate. În funcție de cerințe, există diferite variante de procese și regimuri de operare pentru producerea de benzine, gaze de chimizare sau cu randamente maxime de petrol și motorină. Regimurile tipice de operare a modelelor cu producții maxime de benzine și motorină sunt date în tabelul 64.

Tabelul 64. **Randamente obținute la cracarea catalitică a diferitelor materii prime, cu diferiți catalizatori și unii parametrii de operare, comparativ cu cele obținute prin tratarea termică a reziduriilor.****

Parametri de operare și randamente	Catalizatori			Procese	
	Catalizator Amorf Distilat de vid	Catalizator Zeolitic Distilat de vid	Cu conținut mai ridicat de pământuri rare (ptr. producția max. de motorină)	Cracarea catalitică RCC	Tratare termică ART**
				d^{15}_{15} 0,926 Cifră cocs 5% gr Ni ppm 13 V ppm 31*	0,9129 11,2% gr Ni + V 264 ppm S: 3% g (Țiței de Maya)
Temp. în reactor °C	500 - 510	527 - 538	450 - 510		
Temp. în regenerator °C	~ 650	~ 650	~ 650		
Timp de reacție	bază	bază	50% bază		
Rație de reciclu	0	0	100		
Benzină (COR 91,5), % vol	42	49		C_5 - 219 °C (57,2.)	Nafta 26,5
Motorină usoară, % vol	24	20		219 - 330 °C (14,4)	29,1
Motorină grea, % vol	12	10			34,9
C_3 - C_4 ,% vol	16	18		24,8	4,2
Gaze combuistibile (C_1, C_2 și H_2), % gr	4	3		2,8	
Cocs pe catalizator, % gr	6	4		8,7 (10,4)	8,7
Fracția 350 °C+ : H_2S				10,4	0.3

Notă: * (conținut intermediar de carbon și metale)

** Asphalt Residual Treating, sub licență Engelhard

Noile tipuri de catalizatori zeolitici cu structură cristalină a favorizat realizarea unor progrese remarcabile în procesele de cracare catalitică prin creșterea temperaturilor (~ 540 °C) și scurtarea timpilor de reacție până la ordinul milisecundelor (în linia de trasfer - riser cracking) și regenerarea catalizatorului la temperaturi ridicate cu arderea practic completă a carbonului (până la 0,05%) la dioxid de carbon. În aceste condiții au crescut randamentele de produse lichide, benzinele au cifre octanice mai ridicate, în fracția C_3-C_4 a crescut conținutul în propilenă și butilenă, s-a redus cocsul depus pe catalizator. În figurile 68 - 71 sunt prezentate schemele de flux și schemele blocurilor de reacție ale proceselor FCC și RCC sub licență UOP (fig. 69 și 70) și a procesului Kellog-Ortoflow (fig. 71). Materia primă (fig. 68) cu pompa P.1. este pompată în linia de transfer (reiser) în care întâlnește catalizatorul regenerat cu temperatura de ~ 650 °C și în care se injectează gaze sărace sau abur pentru creșterea vitezei și reducerea timpului de contact. Reacția are loc în conducta de transfer și vaporii de reacție împreună cu catalizatorul sunt trecuți prin ciclonanele montate în interiorul reactorului. Catalizatorul este stripat în striperul de la baza reactorului, după care este trecut în regenerator (RG). Pentru arderea cocsului depus pe catalizator se introduce aer cu suflanta S, care se încălzește în cuptorul C. În cazul prelucrării de materii prime grele, regenerarea catalizatorului se face în două trepte, catalizatorul după prima treaptă de regenerare fiind răcit în răcitorul R_c. Temperaturile în regenerator sunt de ~ 650-700 °C. Gazele arse din regenerator sunt trecute prin cicloane în vederea reținerii urmelor de catalizator. Vaporii de la vârful reactorului sunt dirijați în coloana de fracționare principală CL și în continuare în secția de concentrare și separare gaze.

Scanned with OKEN Scanner

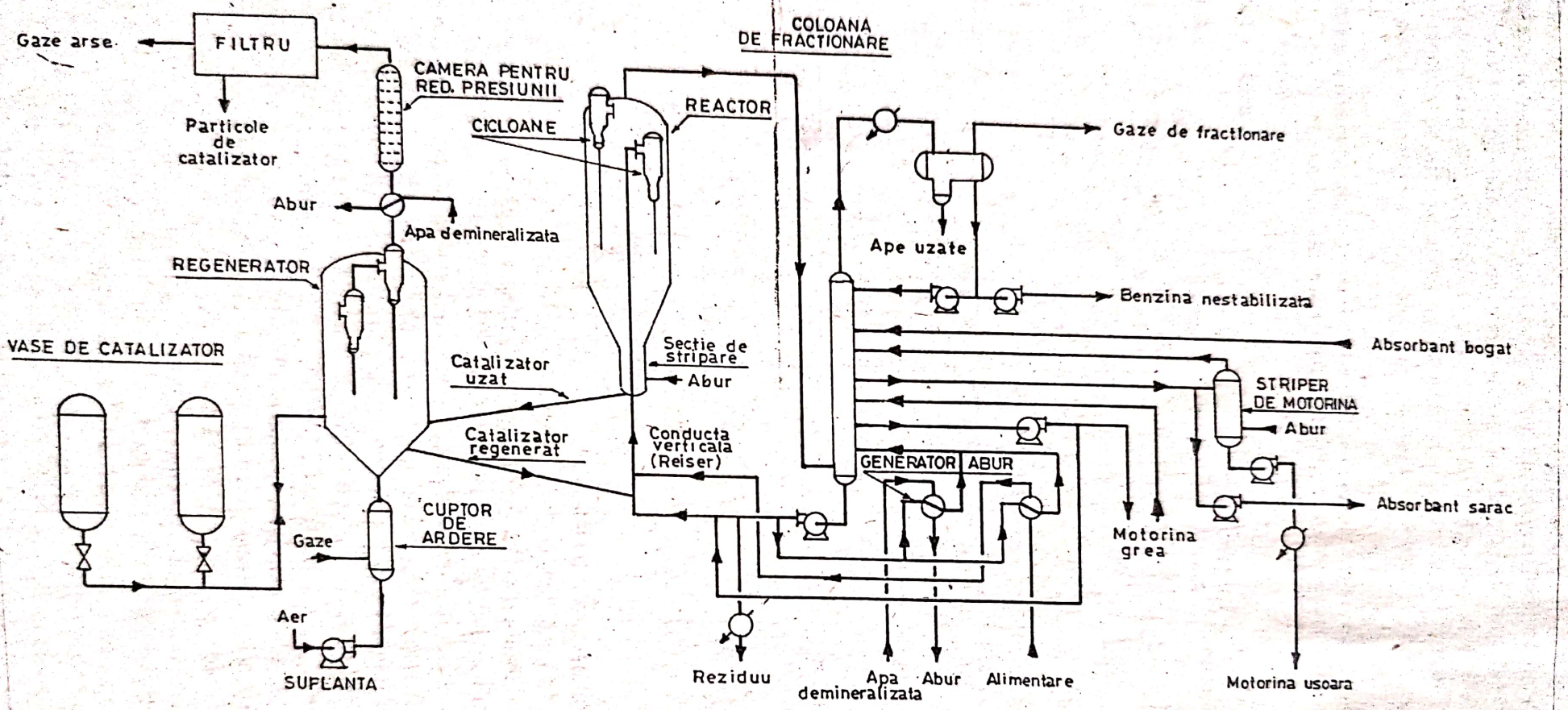


Fig. 68. Schema de principiu a instalației de cracare catalitică (licență U.O.P.)

Scanned with OKEN Scanner

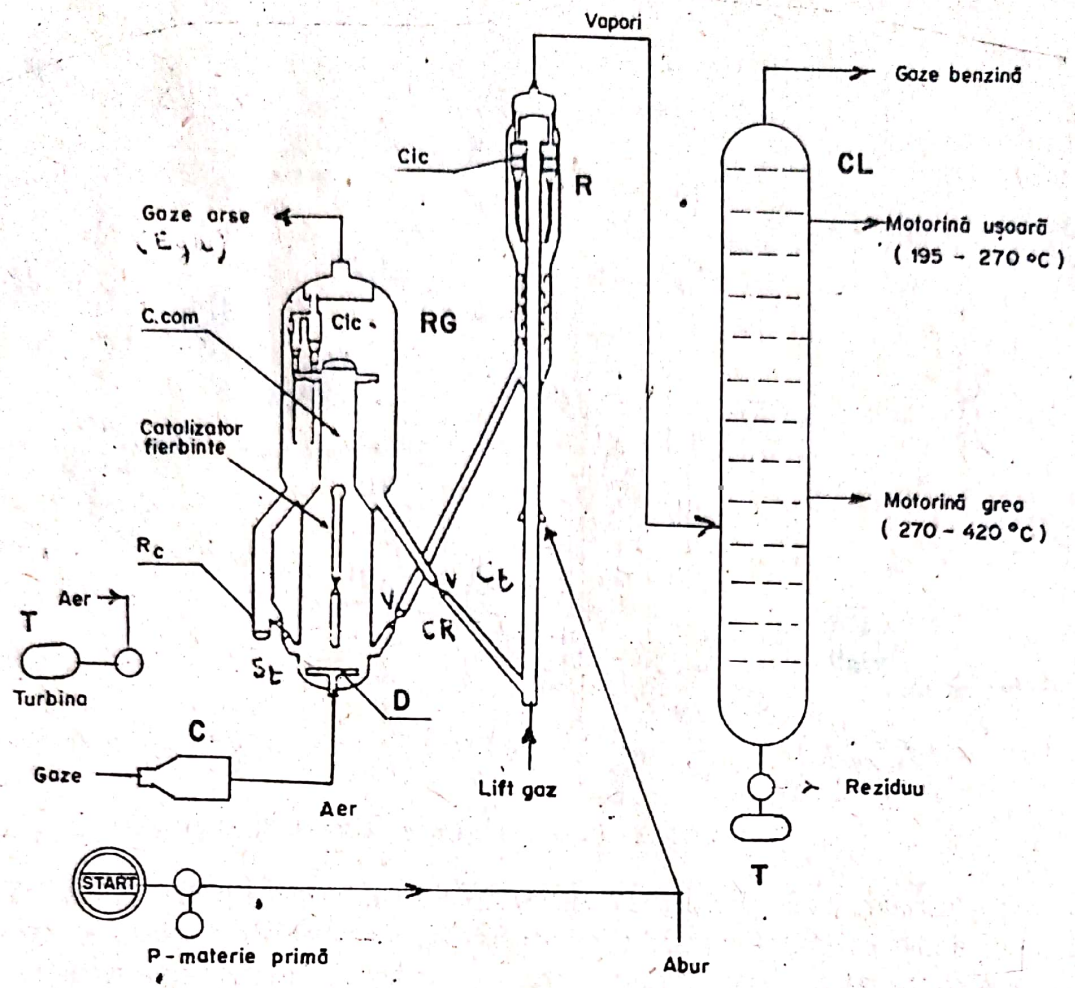


Fig. 69. Schema bloc a instalației de cracare catalitică fluidă (licență UOP). Legendă: CR - catalizator regenerat; Ct. - Conductă de transport catalizator (reiser); St - Striper în două trepte; RG - Regenerator; RC - Răcitor pentru catalizator; V - ventile glisante; E.g.a. - Evacuare gaze arse.

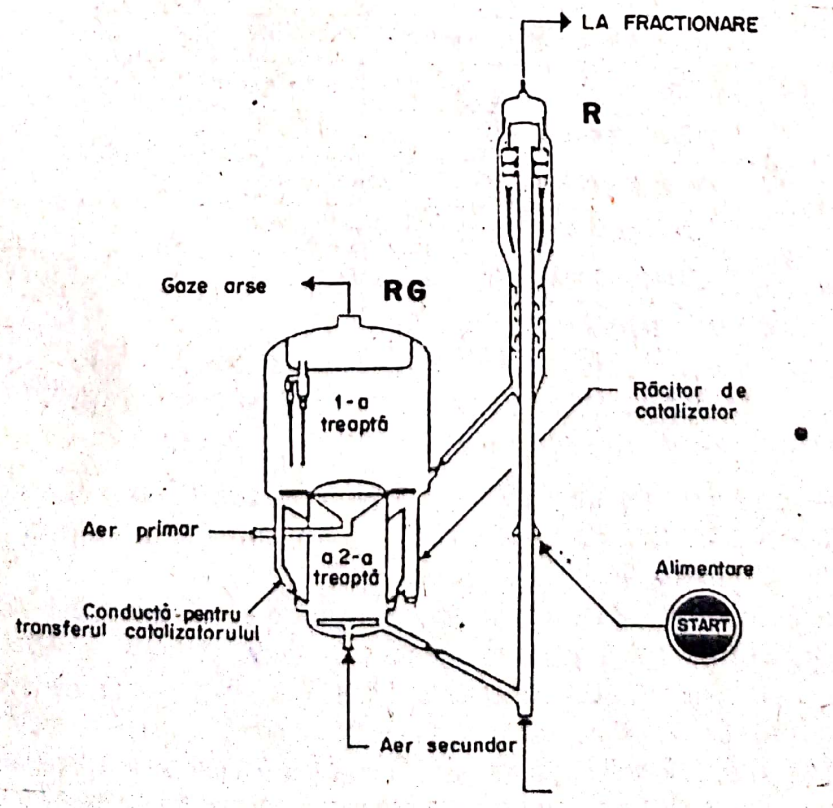


Fig. 70. Schema blocului de reacție a instalației de cracare catalitică a produselor reziduale (RCC - licență UOP).

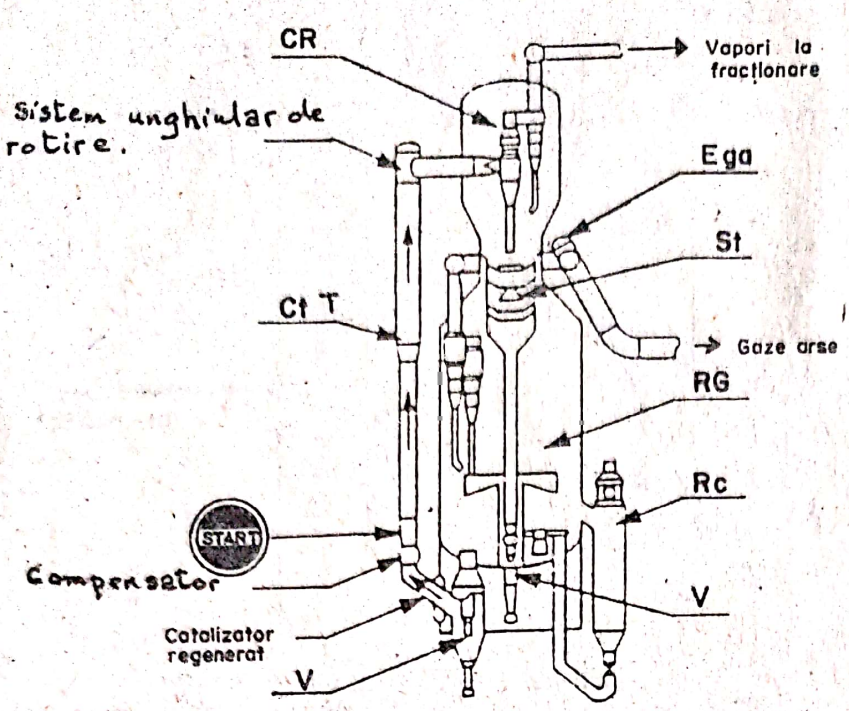


Fig. 71. Schema bloc de reacție regenerare a instalației Kellog - Ortoflow.

Randamentele și calitatea produselor obținute depind de calitatea materiei prime, de catalizatorul folosit, de cantitatea de catalizator cu care se contactează o anumită materie primă și de regimul de operare. Compoziția tipică a gazelor sărace de la cracarea catalitică este dată în fig. 72. În cazul cracării distilatului de vacuum performanțele tipice ce se obțin sunt date în tabelul 65.

Tabelul 65. **Performanțe tipice obținute la cracarea catalitică fluid a distilatelor de vacuum.**

Parametri	Distilat de vacuum	
	nedesulfurat	hidrodesulfurat
Densitatea materiei prime, g/cm³	0,916	0,903
Conversie %	79,1	84,8
Gaze combustibile, % gr.	2,8	1,9
Propan-propilenă, % gr.	8,7	11,3
Butilene, % gr.	15,4	19,6
Benzină, % vol.	68,1	69,5
Motorină, % vol.	16,7	12,2
Reziduu, % vol.	4,1	3,0
Cocs de catalizator, % gr.	4,9	4,7

Consumurile energetice tipice pe metru cub de materie primă supusă prelucrării sunt: combustibil convențional 7,5 kg; energie electrică 4,9 kWh. Se produce abur (-100 kg). Investiția specifică pe metru cub de materie primă supusă prelucrării într-o zi este de ~ 11.000 - 20.000 $.

• **cracare termică**, proces de conversie a fracțiilor petroliere grele în hidrocarburi cu masă moleculară mai mică prin ruperea legăturilor C–C, sub acțiunea temperaturii, în condiții de presiune. Rolul agentului termic este acela de a activa moleculele componentelor din amestec până la valoarea energiei de legătură C–C, care urmează a se rupe; aceasta depinde de natura celor doi atomi de carbon și variază în ordinea: carbon terțiar < carbon secundar < carbon primar. Regimurile de operare la cracarea păcurii sunt: temperaturi ~ 515 - 540 °C, presiuni de până la 35 bari, [99]. Având în vedere tendința de formare a carboizilor din hidrocarburile policiclice, rășini și asfaltene, regimurile de operare se aleg în funcție de poziția de formare a carboizilor față de curba de produse

intermediare și nu față de maximul acestei curbe. În figura 73 este dată influența caracterului chimic general al unei materii prime reziduale asupra cantităților de motorină ce se pot obține.

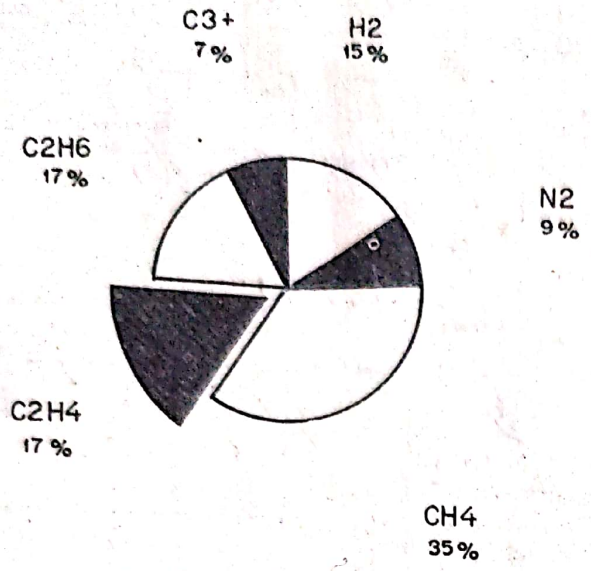


Fig. 72. Compoziția tipică a gazelor sărace de la cracarea catalitică.

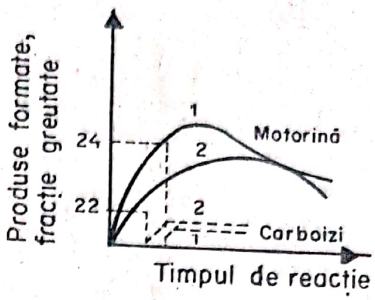


Fig. 73. Relația dintre timpul de reacție și produsele formate prin cracare termică

Constantele vitezelor de descompunere la 530 °C pentru unele hidrocarburi sunt date în tabelul 66.

Tabelul 66 **Constantele vitezei de descompunere pentru unele hidrocarburi la 530 °C,** [99]

Hidrocarbura	Constanta vitezei de descompunere, s^{-1}
Etan	$0,66 \cdot 10^{-4}$
Propan	$3,0 \cdot 10^{-4}$
n-Butan	$7,5 \cdot 10^{-4}$
n-Pentan	$16,6 \cdot 10^{-4}$
n-Hexan	$16,6 \cdot 10^{-4}$
n-Octan	$16,6 \cdot 10^{-4}$
2-Metil-pentan	$10,0 \cdot 10^{-4}$
2,3-Dimetil-pentan	$26,6 \cdot 10^{-4}$
2,2,4-Trimetilpentan	$28,3 \cdot 10^{-4}$

Valoarea energiei de activare (E) scade cu creșterea temperaturii de fierbere a fracției și cu factorul de caracterizare. Pentru fracțiile cu intervale de distilare (din țiței de Surahan):175-215 °C; E=62.500 cal/mol, respectiv 261631,25 J/mol; 266-288 °C; E=58.800 cal/mol, respectiv 246142,68 J/mol; 380-415 °C; E 55.500 cal/mol, respectiv 232328,55 J/mol. Valorile energiilor de activare recomandate pentru calcule sunt: pentru motorina de distilare primară E=55.000 cal/mol, respectiv 230235,5 J/mol; pentru benzinele grele E=65.000-70.000 cal/mol, respectiv 272000 - 293030 J/mol. Firma japoneză Toyo Engineering Corp a realizat procesul HSC, o alternativă a procesului de cracare termică pentru prelucrarea materiilor prime reziduale cu un conținut ridicat de sulf și metale: păcură, reziduu de vacuum, reziduu de la reducerea de vâscozitate etc. Comparativ cu procedeele clasice de cracare termică, în acest proces se lucrează la temperaturi de 440-460 °C, la ieșirea din cuptor, la presiunea atmosferică în camera de reacție și la timpi de ședere mai mari în această cameră, (astfel aleși, încât să se realizeze nivelul de cracare dorit), ceea ce asigură randamente ridicate. Regimul de funcționare folosit în acest proces asigură obținerea unei producții de până la 40% produse distilate și de numai 3% benzină [47]. În figura 77 se prezintă schema tehnologică a instalației de cracare avansată a reziduurilor petroliere.

Scanned with OKEN Scanner

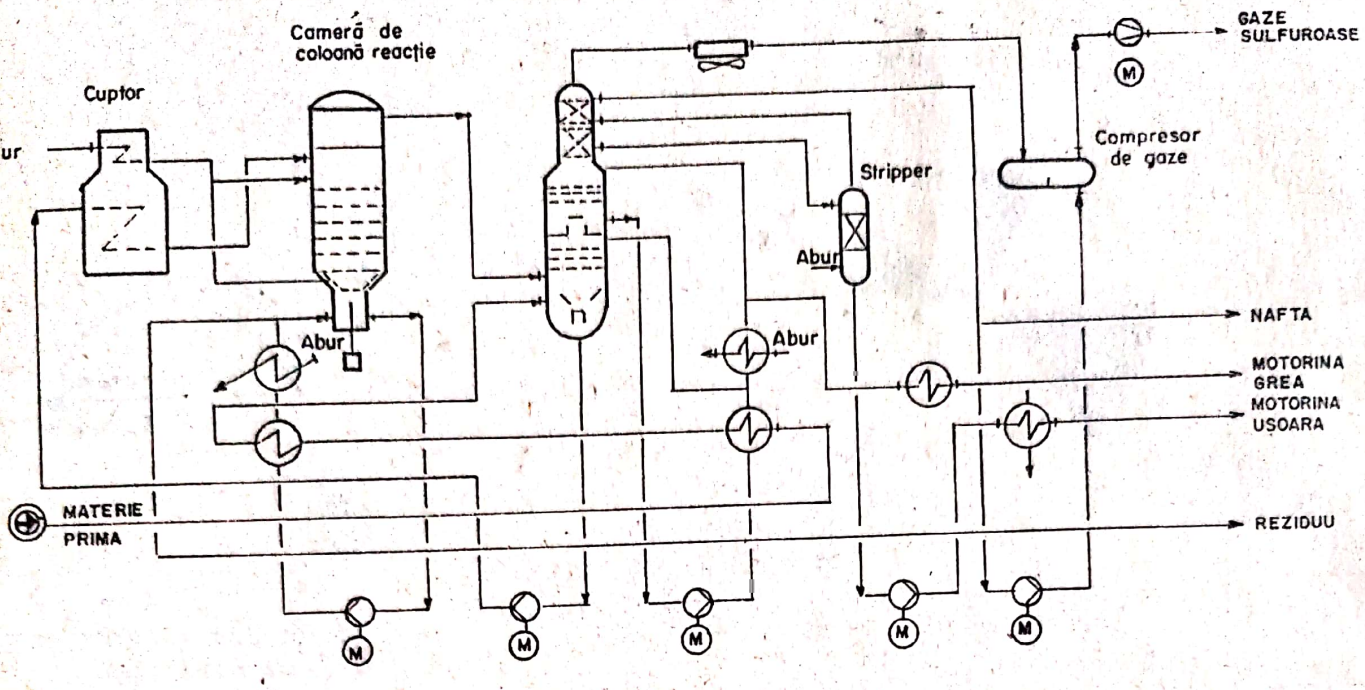


Fig. 74. Schema de cracare avansată a reziduurilor petroliere "HSC"

În tabelele 67, 68 și 69 sunt date proprietățile materiilor prime și performanțele tipice ce se obțin în procesul de cracare avansată "HSC".

Tabelul 67 **Proprietățile materiilor prime care se prelucrează în instalația de cracare avansată a reziduurilor petroliere, la combinatul de la Swed, Germania.**

	Reziduuri de țiței din Rusia	
	de la distilarea în vacuum a păcurii	de la reducerea de vâscozitate
Densitatea d_4^{15}	1,005	1,020
Continutul de sulf, % gr.	3,0	3,1
Continutul de azot, % gr.	0,6	0,6
Insolubile în heptan,	7,2	12,0
Ni - mg / kg	70	85
V - mg / kg	210	250
Cifra de cocs Conradson, %	18	22
Temperatura inițială de fierbere, °C	490	300
10 % distilă la °C	520	430
20 % distilă la °C	-	500
Vâscozități în Mkm^2/s:		
la 100 °C	700	250
la 150 °C	-	30

Tabelul 68. **Randamentele și calitatea produselor de cracare avansată a reziduurilor petroliere.**

Randamente și caracteristici	Produse				
	gaze C_1–C_4	nafta	motorină ușoară	motorină grea	reziduu
		interval de distilare, °C			
Randament față de materia primă (reziduu de RV), - % gr.	1,7	3,1	13,2	27,0	55

Scanned with OKEN Scanner

Randamente și caracteristici	Produse				
	gaze C_1–C_4	nafta	motorină ușoară	motorină grea	reziduu
		Interval de distilare, °C			
- % vol.	-	4,2	15,1	29,6	51,1
Densitate d_4^{15}	-	0,756	0,893	0,950	1,089
Continut de S, % gr.	-	1,14	2,18	2,36	3,20
Continut de azot, % gr.	-	0,028	0,19	0,39	0,93
Insolubile in heptan, %	-	-	-	0,05	21,3
Continut în Ni, mg. / kg.	-	-	-	1	146
Continut în V, mg. / kg.	-	-	-	1	430
Cifră de cocs Conradson, % gr.	-	-	-	0,8	39,7
Cifră de brom	-	50	18	10	-
Vâscozitate, Mkm^2 / s:					
- la 180 °C	-	-	-	-	350
- la 260 °C	-	-	-	-	23

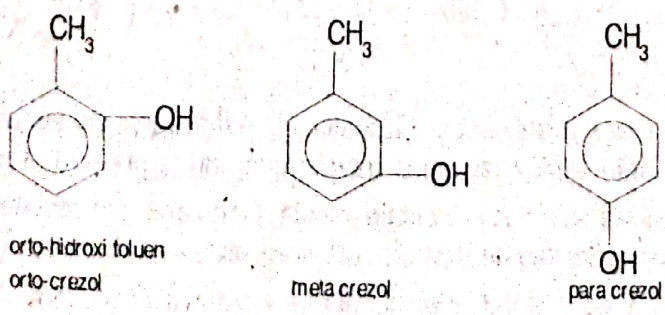
În cazul prelucrării de reziduu 550 °C+, din țiței iranian greu cu greutate specifică 1,027 g/cm³, cocs Conradson 21% , sulf 3.94% gr. se obțin randamentele date în tabelul 69.

Tabelul 69. **Randamente tipice și calitatea unor produse obținute prin cracarea avansată a reziduului 550 °C+ din țiței iranian greu.**

	Gaz cracat	Nafta	Motorină ușoară	Motorină grea	Reziduu
Limite de distilare: °C		C5 / 200	200 / 350	350 / 520	520+
% gr.	2,1	4,4	12,0	27,5	54,0
% vol.	-	5,8	14,0	29,5	50,8
Greutate specifică, g/cm³	-	0,775	0,878	0,956	1,087
Sulf, % gr.	-	0,94	2,30	2,95	4,70
Cifră de brom	-	55	30	10	-
Insolubile în nC_7, %	-	-	-	< 0,05	-
Vâsc. cSt@ la 260 °C	-	-	-	-	40
Puncte de înmuiere, inel și bilă °C	-	-	-	-	100

Consumuri tipice de utilități pe tona de materie primă combustibil 103 kJ·1081; energie electrică 12,27 kWh; apă demineralizată 0,13 mc; apă de răcire 0,7 mc. Consumul de abur se asigură din producție proprie. Investiția (bază instalație cu capacitate de prelucrare de un milion tone/an SUA, Gulf Coast 1991) 10336 $/1 tonă supusă prelucrării, zi.

crezoli, metili fenoli, M = 108,14. Lichide sau cristale incolore.



orto-hidroxi toluen
orto-crezol

meta crezol

para crezol

În tabelul 70 sunt date unele proprietăți ale crezolilor.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 70 **Proprietățile crezolilor.**

Proprietăți	orto-crezol	meta-crezol	para-crezol	amestec de crezoli
t_{top} °C	30,9	11,0	31,8	11 - 35
t_f °C	191,0	202,8	201,9	190 - 203
d_4^{20}	1,0465	1,0336	1,0347	1,03 - 1,05
n_D^{20}	1,4423	1,5398	1,5395	-
K_a (sol. apă la 20 °C)	$6,3 \cdot 10^{-11}$	$9,8 \cdot 10^{-11}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	-
Solubilitatea în apă la 20 °C %	3,1	2,4	2,35	-

Amestecul de crezoli se folosește pentru producerea rășinilor fenol-aldehidice. Separarea izomerilor se efectuează prin distilare. Crezolii atacă căile respiratorii și provoacă conjuctivite; CMA = 0,5 mg/m^3 (pentru meta crezol și para-crezol) și 0,1 mg/m^3 (pentru orto-crezol).

crioscopie, categorie de metode fizico-chimice bazate pe determinarea scăderii temperaturii de înghețare a unui solvent în prezența uneia sau mai multor substanțe dizolvate. Temperatura de înghețare (sau de topire) a unui compus este temperatura la care cristalele solide ale acestuia se află în echilibru cu faza lichidă, sub presiunea proprie de vapori. Pentru soluții ideale neionice ecuația generală crioscopică are forma:

$$\ln N_1 = \int_{T_{0,1}}^{T} \frac{L_1}{RT^2} dT$$

în care: N_1 este fracția molară a solvetului, limitele de integrare $T_{0,1}$ și T sunt temperaturile de înghețare ale solventului în stare pură și în soluție, L_1 - căldura molară de topire a solventului, R - constanta universală a gazelor ideale. Într-o formă simplificată, ecuația crioscopică a soluțiilor ideale, de la soluții diluate până la concentrația eutecticului, are forn

$$N_1 = Ke^{-L_1/RT} \quad (2);$$

în care: $\ln K = \frac{L_1}{RT}$ (3).

Ecuația (2) reprezintă o dreaptă cu coordonatele lg N_1-1/T. Panta dreptei este egală cu $L_1/4,58$ (dacă L este exprimată în cal·mol^{-1}) și este independentă de natura substanței dizolvate. Pentru soluții neideale, în solvenți neionici, ecuația crioscopică are forma:

$$\lim_{m \to 0} \frac{\Delta t}{m} = \lambda \quad (4);$$

în care: $\Delta t = T - T_{1,0}$ este scăderea temperaturii de înghețare a solventului, m-molalitatea soluției (număr de moli de substanță dizolvată în 1000 g solvent), iar λ-constanta crioscopică a solventului, dată de relația:

$$\lambda = \frac{RT_{1,0}^2 M_1}{1000L} \quad (5);$$

în care: M, este masa moleculară a solventului. Ecuația (4) este legea crioscopică a lui Raoult. Din această ecuație, rezultă necesitatea determinării scăderii temperaturii de înghețare a solventului pentru soluții de concentrații diferite și extrapolarea valorii ΔT la diluție infinită. Constanta crioscopică poate fi calculată cu ajutorul relației (5). Pentru eliminarea erorilor legate de puritatea solventului și de tehnica experimentală, se recomandă însă determinarea constantei λ cu ajutorul unor substanțe cu masă moleculară cunoscută. În tabelul 71 sunt prezentate temperaturile de înghețare (topire) și constantele crioscopice calculate pentru o serie de solvenți uzuali.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 71. **Temperaturile de înghețare (topire) și constantele crioscopice ale unor solvenți uzuali**

Solvent	Formula	M(10^{-3} kg)	T_i (°C)	$K_{calculat}$(grad / mol·kg)
Acetonă	$(CH_3)_2CO$	58,08	94,82	2,7
Tetraclorură de carbon	CCl_4	153,84	22,96	28,2
Apă	H_2O	18	0	1,858
Benzen	C_6H_6	78,11	5,533	5,102
Nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$	123,11	5,72	6,87
Ciclohexan	C_6H_{12}	84,16	6,554	21
p-Dioxan	$(CH_2)_4O_2$	88,1	11,65	4,7
p- Xilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	13,2	4,15
Ciclohexanol	$C_6H_{11}OH$	100,16	22,6	43
o-Crezol	$CH_3C_6H_4OH$	108,13	30	6,06
p-Crezol	$CH_3C_6H_4OH$	108,13	35	7,25
Fenol	C_6H_5OH	94,11	40,95	6.6
p-Diclorbenzen	$C_6H_4Cl_2$	147,01	56	7,05
Naftalină	$C_{10}H_8$	128,16	80,22	6.96
Fenantren	$C_{14}H_{10}$	178,22	100	11,37
2 ceto-Camfan	$C_{10}H_{16}O$	152,23	177,7	48,20

cristal, formă a stării solide a materiei în care unitățile structurale constitutive (atomi, ioni sau molecule) sunt dispuse într-o anumită ordine geometrică, bine determinată, alcătuind o rețea cristalină tridimensională.

cristale lichide, molecule organice, geometrice și/sau cu caracter polar care permit orientarea lor într-una sau în două direcții. Substanța este lichidă și își păstrează fluiditatea.

cristalizare, trecerea unei substanțe lichide, dizolvate sau amorfe în stare cristalină. Unele substanțe pot trece în stare cristalină direct din stare de vapori (sublimare).

cristalohidrați, substanțe solide cristaline în a căror compoziție intră și molecule de apă. Cristalohidrații se formează din hidrocarburi ușoare (C_1-C_4) cu umiditatea, în anumite condiții de temperatură și presiune. Există următorii cristalohidrați ai hidrocarburilor: $CH_4 \cdot 6H_2O$; $CH_4 \cdot 7H_2O$; $C_2H_6 \cdot 7H_2O$; $C_3H_8 \cdot 18H_2O$.

cuarț, modificație cristalină naturală a dioxidului de siliciu (SiO_2). În natură apare sub formă de cristal de stâncă, incolor și transparent și sub forma unor varietăți colorate: citrin (galben), ametist (violet), cuarț fumuriu (brun-închis), morion (negru). Are d 2,65 g/cm^3 duritatea 7.

cuptoare tubulare, utilaje tehnologice folosite în industria de prelucrare a hidrocarburilor pentru încălzirea țițeiului, fracțiilor petroliere și a altor substanțe. În fig. 76 se prezintă schemele unor cuptoare de tip A din industria de prelucrare a hidrocarburilor. Există o mare varietate de soluții constructive. În figurile 75 și 76 sunt date două tipuri de cuptoare: cuptor cilindric vertical (Fig. 75) și cuptor tubular tip A (Fig. 76). Principalul parametru de eficiență al cuptoarelor îl reprezintă randamentul care variază între 75-85% (t gaze arse la cos 180°C) pentru cuptoarele care ard combustibili lichizi și 80-92% pentru cuptoarele care ard combustibili gazoși (t gaze arse la cos ~ 150°C). Pentru proiectarea cuptoarelor există manuale speciale de procese și aparate [2, 33, 87, etc]

curbă, curbe, reprezentări grafice a relației dintre două mărimi variabile, trecute una în abscisă și cealaltă în ordonată. Cele mai des folosite în industria de prelucrare a hidrocarburilor sunt:

- **curbă de caracterizare țiței și produse**, în care în ordonată sunt reprezentate diferite proprietăți iar pe abscisă %gr distilate ale țițeiului sau produsului ce se caracterizează.

curba de corelare a diferitelor proprietăți, de regulă a două proprietăți ale fracțiunilor succesive, separate prin distilare PRF, dintr-un țiței sau dintr-o fracțiune largă. Din această categorie fac parte: curba de temperatură medie de fierbere - densitate, curba de masă moleculară - densitate care dau indicații generale asupra compoziției chimice a unui produs petrolier și curba temperatura de fierbere cifră octanică.

Scanned with OKEN Scanner

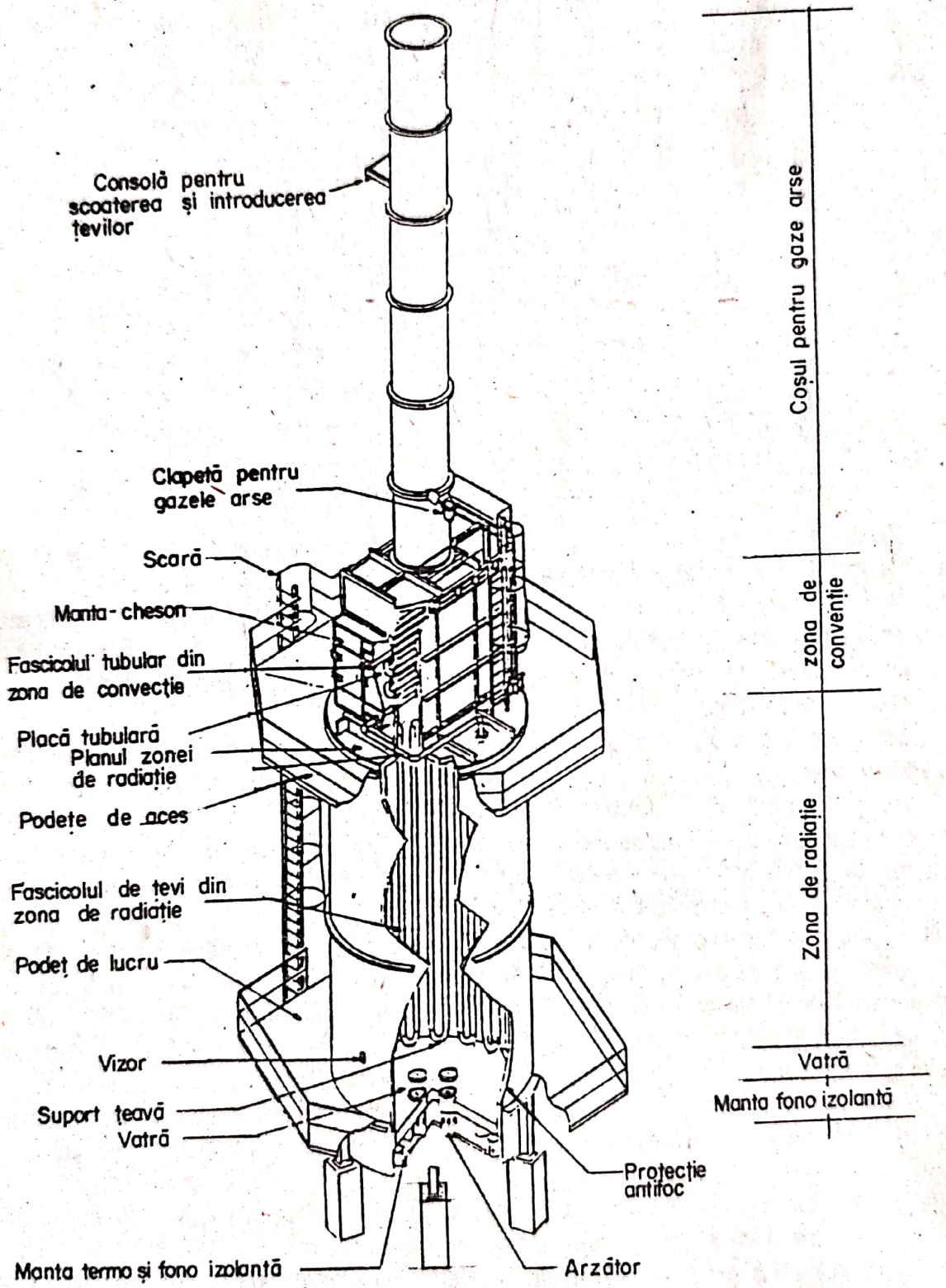


Fig. 75. Cuptor tubular cilindric vertical [12]

Scanned with OKEN Scanner

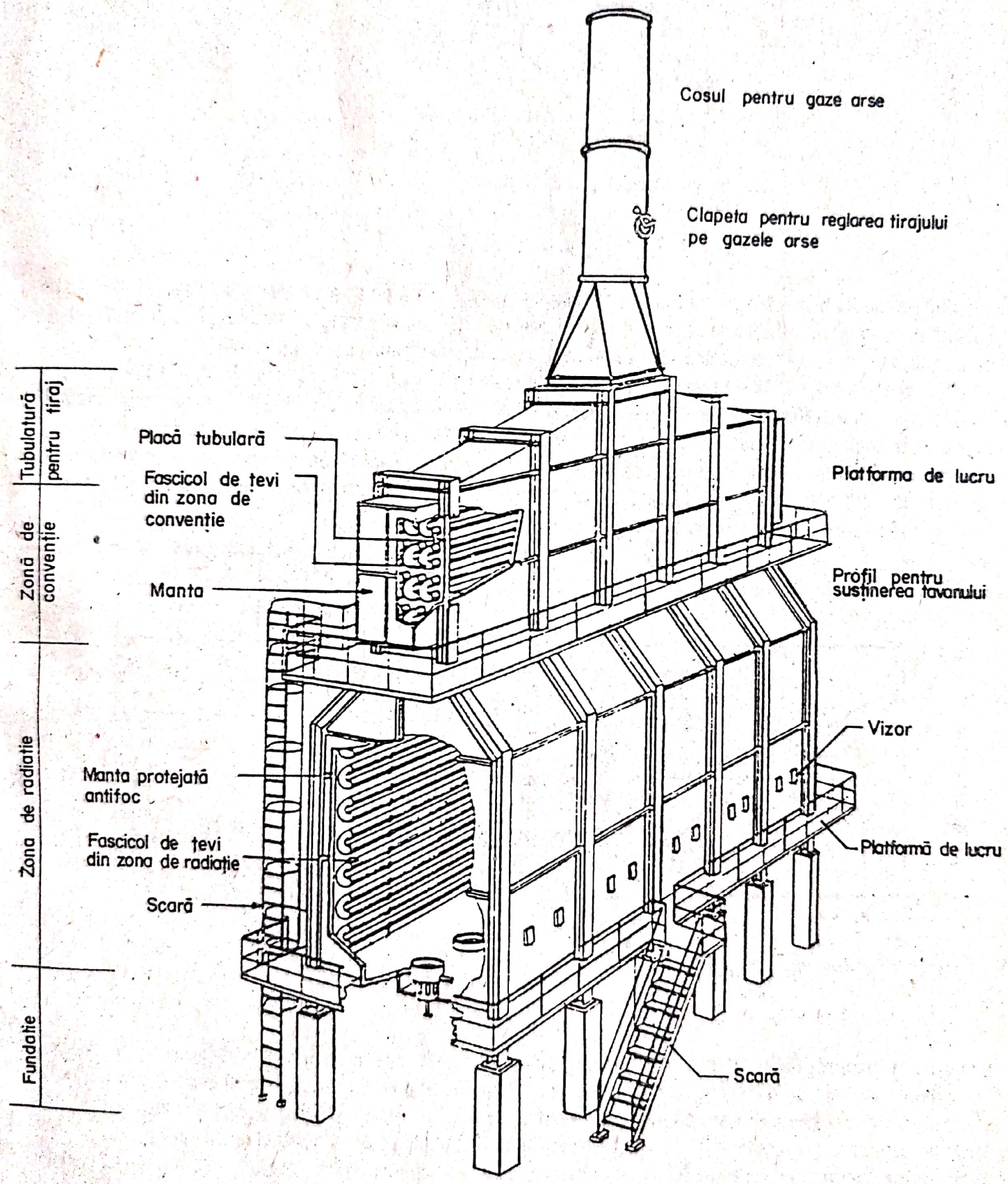


Fig. 76. Cuptor tubular tip A [12]

Scanned with OKEN Scanner

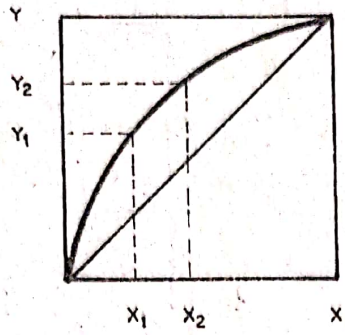


Fig. 77. Curbă de distilare y -x

• **curbă de distilare**, în care pe ordonată sunt trecute temperaturile și pe abscisă procentul distilat. În funcție de condițiile în care are loc distilarea se obțin curbe de distilare: PRF (puncte reale de fierbere), în care distilarea se efectuează cu rectificare (contactare repetată a lichidului cu vaporii de compoziție apropiată),
- STAS - distilare fără rectificare prin determinarea temperaturilor la care distilă produsul din 10 în 10% vol.
- VE, distilare în echilibru, caz în care vaporii sunt menținuți în contact intim cu lichidul din care provin până la atingerea unei anumite temperaturi la care are loc separarea. În figura 77 este dată curba de distilare y-x.
• **curbe de echilibru** pentru amestecuri binare în care sunt reprezentate curbele de fierbere și condensare. În fig. 78 se prezintă curba de echilibru a unui amestec complex. Curbele punctelor reale de fierbere (PRF) pentru o benzină, STAS și VE, pentru comparație sunt date în figura 79.

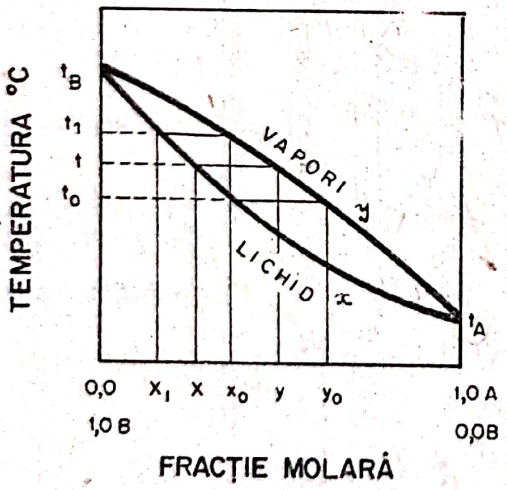


Fig. 78. Curbe de echilibru

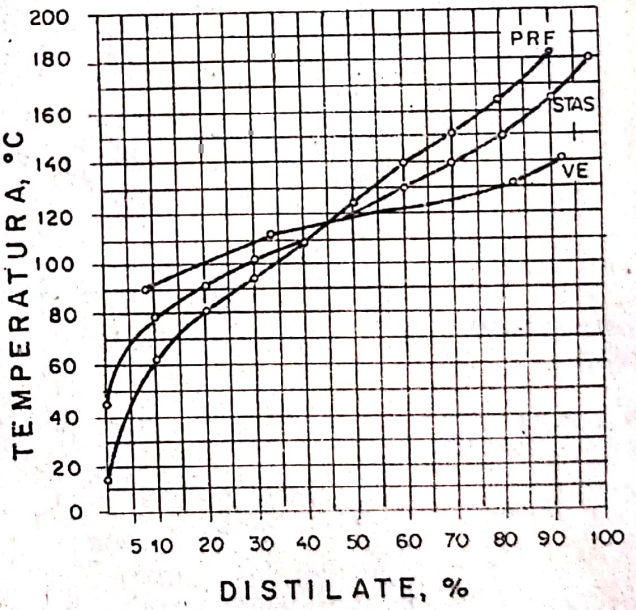


Fig. 79. Curbele punctelor reale de fierbere (PRF) pentru o benzină

• **curbe de izoproprietăți**, sunt curbe trasate pentru substanțe care au aceleași caracteristici (de exemplu densitate), dar care se deosebesc prin limitele de distilare. Cu ajutorul lor se pot stabili limitele intervalelor de fierbere pentru fracțiile petroliere din care să se obțină produsele comerciale care să corespundă condițiilor de calitate necesare. În figura 80 sunt date curbele de izoproprietăți referitoare la densitatea unui țiței [9].
• **curbe de randament**, care permit să se determine direct randamentul dintr-un produs de o anumită calitate. Astfel de curbe pot fi trasate pentru procente distilate sau pentru procente de reziduu. Curba de vaporizare în echilibru este o curbă de randament. Ea indică relația temperatură - % vol. distilat în condiții de echilibru L-V, în care vaporii sunt menținuți în contact cu lichidul din care provin, până la atingerea unei anumite temperaturi, la care se face separarea celor două faze.

Scanned with OKEN Scanner

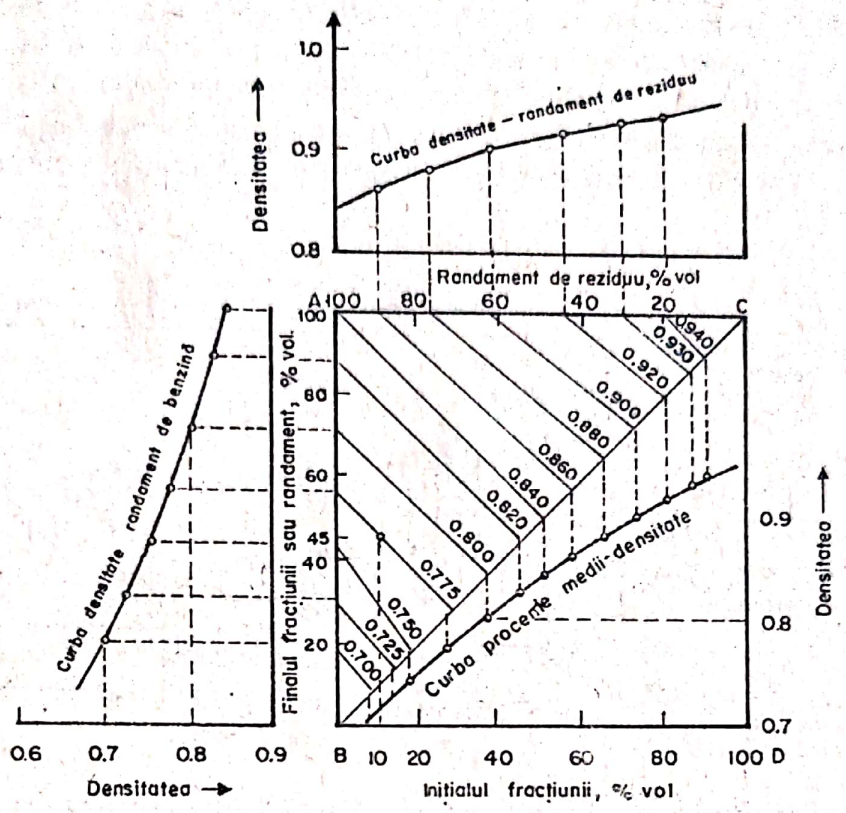


Fig. 80. Curbele de izoproprietăți referitoare la densitatea unui țiței [119]

curgere laminară, caz în care fluidul se deplasează destul de încet și particulele fluidului se deplasează paralel cu axul de curgere a întregului flux. În fig. 81 este prezentată repartiția vitezelor într-o conductă în care curgerea este laminară (Re < 2320). Repartiția vitezelor în parabolă. Viteza la distanța "x" de la axa conductei $v = v_o [1 - (2x/d)^2]$, în care: v_o= viteza medie (Q/F) în m/s, d - diametrul conductei, m; Re - criteriul Reynolds ($Re = v \cdot d/\nu$, v - viteza fluidului în m/s, ν - vâscozitate cinematică în m^2/s).

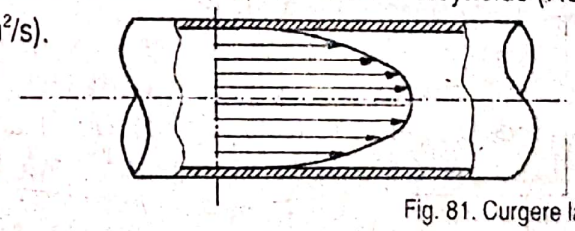


Fig. 81. Curgere laminară
Re < 2320

- **curgere laminară instabilă**, la valori Re > 2320 și mai mici de Re < 10000, cazuri în care curgerea se poate menține laminară sau se poate trece într-un regim de curgere turbulent, în funcție de o serie de factori ca de exemplu: de rugozitatea conductei, condițiile de intrare a fluidului în conductă etc. În domeniul 2300 > Re < 10000 pot exista ambele regimuri de curgere, laminară și turbulentă.
- **curgere turbulentă**, cu turbioane (formarea unor mici sfere de fluid în jurul unor puncte), caz în care vitezele medii în secțiunea conductei se apropie iar particulele de la perete se deplasează în dezordine (fig. 82).

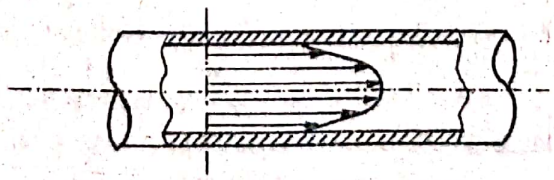


Fig., 82. Curgere turbulentă Re > 10000

Scanned with OKEN Scanner

dearomatizare, proces de reducere a hidrocarburilor aromatice din unele produse petroliere în vederea reducerii conținutului acestora la nivelele admise de specificațiile de calitate impuse diferitelor fracții petroliere și de normele de protecție a mediului. Dearomatizarea se poate efectua prin procese de extracție (v. extractie) și prin procese de hidrogenare. Pentru dearomatizara combustibililor diesel au fost elaborate tehnologii de hidrotratare în două trepte. În fig. 83 se prezintă schema de flux a instalației de dearomatizare a combustibililor diesel în două trepte.

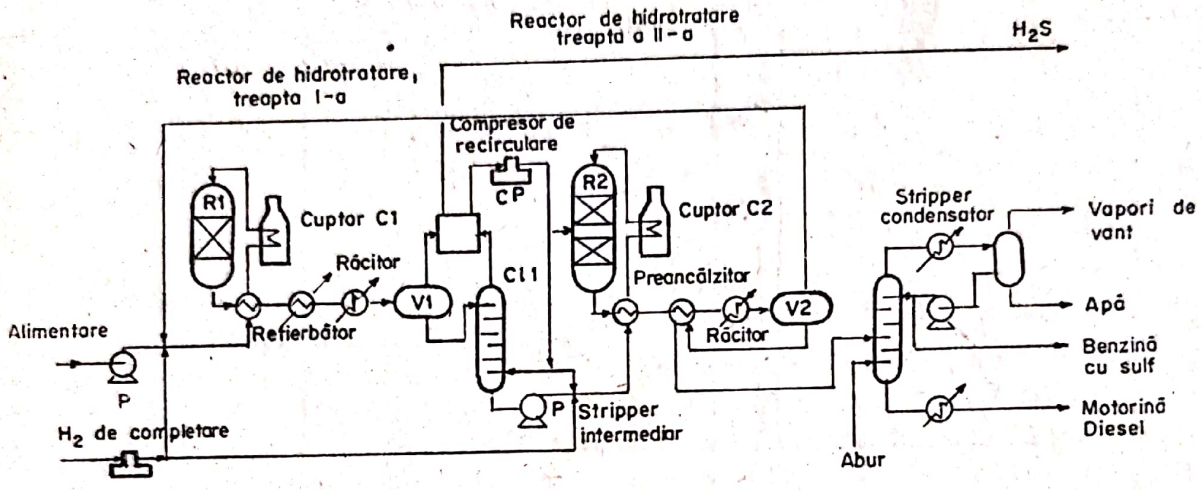
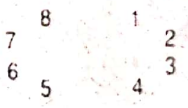


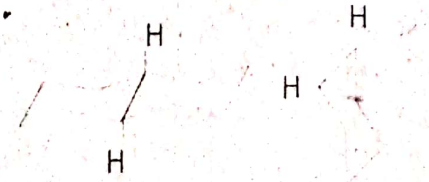
Fig. 83. Schema de flux a instalației de dearomatizare a combustibililor diesel, în două trepte de reacție. Procesul Haldor Topsoe [26].

Materia primă se amestecă cu hidrogenul, se încălzeste și se introduce în reactorul din prima treaptă (R.), în care se folosește un catalizator de hidrotratare pe bază de metale. Efluentul face schimb de căldură cu materia primă, încălzește baza coloanei de stripare, este răcit și intră în vasul separator (V.) în care se separă hidrogenul, care se recirculă cu compresorul "CP". Din vasul separator (V.) produsul intră în coloana de stripare Cl 1. Produsul stripat de la baza coloanei Cl 1 alimentează treapta a 2-a de hidrotratare pe un flux similar treptei a I-a. Hidrogenarea hidrocarburilor aromatice are loc în reactorul din treapta a II-a, în care se folosește un catalizator pe bază de metale nobile, rezistent la sulf. Presiunea de operare este de 50 bar iar viteza volumară este de 1,5h^{-1}. Hidrocarburile aromatice se reduc de la 19,7% vol la max. 5% vol, iar sulful este redus la max. 10 ppm.

Decalină, biciclodecan (sin. decahidronaftalină), M 138,252; lichid fără culoare, cu miros ușor de benzină. Decalina și omologii săi se găsesc în țiței. Este solvent netoxic, t_{apr} 58 °C (în vas închis), $t_{autoaprind}$ 250 °C, L_{apr} 0,7-4,9%.



Are doi izomeri:



trans decalina cis decalină

În tabelul 72 sunt date proprietățile izomerilor decalinei.

Tabelul 72. **Proprietățile izomerilor decalinei** [48]

Proprietăți	trans decalina	cis decalina
t_f °C	31,50	-43,2
t_i °C	187,237	195,774
d_4^{20}	0,8697	0,8967
n_D^{20}	1,46932	1,48098
η Pa.s	$1,956 \cdot 10^{-3}$	$2,901 \cdot 10^{-3}$

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăți	trans decalina	cis decalina
t_{crit} °C	408,5	419
ΔH°_{vap} kJ/mol	48,4	50,5
ΔH°_{form} 298° (G)kJ/mol	-182,3	-168,9
ΔH°_{ard} kJ/mol	-6277,26	-6286,04
S°_{298} J/mol.K	374,6	377,7

n-Decan $CH_3(CH_2)_8CH_3$, M = 142,284, lichid fără culoare cu miros de benzină, t_{inghet} = -29,661 °C, t_f = 174,123 °C, d_4^{20} = 0,730, n_D^{20} = 1,4189; η = 0,907 kP_a s (20 °C), σ = 23,89 kN/m (20 °C), t_{crit} = 344,4 °C, p_{crit} = 2,036 MPa; C_p = 1,658 kJ/kgK la 300 K, coeficint de conductibilitate termică 0,1351 W/(m·K) la 20 °C, ΔH°_{vap} = 39.748 kJ/ mol; ΔH°_{ard} = - 44350,4 kJ/kg (25 °C), solubil în solvenți, insolubil în apă. Cifră cetanică 76,9. t_{infl} = 47 °C, $t_{autoaprindere}$ 208 °C; L_{apr} = 0.6-5.6%; CMA = 300 mg/m^3.

Decanol(-1), $CH_3(CH_2)_8CH_2OH$, M = 158,28; lichid fără culoare, cu miros de flori, t_{top} = 7 °C, t_f = 231 °C, d_4^{20} = 0,8297; n_D^{20} = 1,4372 presiune de vapori 3,2 Pa. Solubil în etanol, insolubil în apă. t_{inf} = 82 °C, $t_{aprindere}$ = 114 °C, $t_{autoaprindere}$ = 232 °C, t L_{apr} = 74-142 °C.

decantare, metodă hidromecanică de separare a amestecurilor de substanțe de tipul suspensiilor. Viteza de decantare a particulelor sferice sub acțiunea forței gravitaționale, în condițiile curgerii laminare poate fi determinată cu relația Stoks: $V_{dec} = (\rho_{part} - \rho)\, gd^2\, (18\mu)$; în care: ρ_{part} și ρ - densitatea particulelor și densitatea mediului în kg/.m^3; g = 9,81 m/s^2; d - diametrul particulelor în m, μ - vâscozitatea dinamică a mediului în Pa·s.[48]

decapare, operații de pregătire a suprafețelor metalice, în vedera aplicării unor protecții (torcretare, metalizare, vopsire, smăltuire etc) sau a unor operații de prelucrare prin deformare, trefilare, ambutisare, presare, tragere etc. Se realizează prin mijloace mecanice (sablare) chimice (tratare cu decapanți) și electrolitice (decapaj). În tabelul 73 se prezintă câțiva decapanți, acțiunea și domeniul de utilizare

Tabelul 73. **Câțiva decapanți, acțiunea și domeniul de utilizare**

Substanța	Acțiunea exercitată	Domeniul de utilizare
Acid azotic	Corodează metalele obișnuite	Curățirea cuprului și a aliajelor sale
Acid oxalic	Dizolvă oxidul de cupru	Curățirea alamei
Acid fosforic	Dizolvă oxidul de fier	Îndepărtarea ruginii
Boraxul	În stare topită, dizolvă oxizii metalelor comune	Curățirea și netezirea pieselor supuse lipirii. Se introduce în DEG la instlațiile de extracție
Carbonații alcalini	În soluție caldă, emulsionează grăsimile și dizolvă oxizii	Curățirea pieselor supuse metalizării
Piridina	Înmoaie uleiurile rezinificate	Curățirea suprafețelor vopsite
Proto clorura de staniu	În soluție, emulsionează grăsimile	Curățirea suprafețelor metalice pentru metalizare

decarburare, reducere a conținutului de carbon, dintr-un aliaj feros ca urmare a transformării acestuia sub acțiunea hidrogenului (în CH_4) sau a acțiunii oxigenului asupra întregii mase a metalului sau numai asupra suprafeței metalului.

dedurizarea apei, se efectuează prin metode fizice (fierbere) pentru îndepărtarea bicarbonaților (care conferă apei duritate temporară), prin metode chimice sau cu schimbători de ioni pentru reducerea durității permanente (datorată carbonaților și sulfaților alcalini). Dedurizarea cu ajutorul schimbătorilor de ioni se bazează pe proprietatea unor rășini sintetice de a schimba ionii lor de sodiu (Na^+) sau de hidrogen (H^+) cu ioni de calciu (Ca^{2+}) și de magneziu (Mg^{2+}) din apă, îndepărtându-i astfel corespunzător reacțiilor:

$$2\,NaR + CaCl_2 \rightarrow CaR_2 + 2\,NaCl;\; 2\,NaR + MgCl_2 \rightarrow MgR_2 + 2\,NaCl$$

Rășinile se regenerează prin spălare cu soluții de clorură de sodiu conform reacției:

$$CaR_2 + 2\,NaCl \rightarrow NaR + CaCl_2$$

Analiza apei dedurizate. V. apă.

Scanned with OKEN Scanner

deetanare, proces de recuperare a fracției C_{2+} din gazele naturale și din alte fluxuri de gaze care conțin cantități importante de hidrocarburi C_{2+}.

deflagrație, aprinderea norilor de vapori combustibili formați în cazul scăpării în atmosferă a unor cantități mari de gaze sau vapori combustibili (5-50 t). Aprinderea norului de vapori combustibili poate avea loc din diferite surse. În momentul în care norul întâlnește o sursă de aprindere se produce explozia vaporilor expandați, fenomen cunoscut în limba engleză, sub denumirea de BLEVE, în limba română EVEX [83]. Presiunile maxime de deflagrație ale unor combustibili cu aer și cu oxigen sunt date în tabelul 74.

Tbelul 74. **Presiunea maximă de deflagrație a unor combustibili cu aer și cu oxigen**

Combustibilul	Presiunea max. de deflagrație, bar, față de presiunea inițială, p_i ~ 1 bar și t_i ~20 °C		Combustibilul	Presiunea max. de deflagrație, bar, față de presiunea inițială, p_i ~ 1 bar și t_i ~20 °C
	Amestecuri cu aer	Amestecuri cu oxigen		Amestecuri cu aer
Hidrogen	7,4	$2\,H_2 + O_2$; 8,2	n-Pentan	8,7
Oxid de carbon	7,3	$2\,CO + O_2$; 8,5	n-Butan	8,6
Metan	7,2	$CH_4 + O_2$; 14,4	Propenă	8,6
Acetilenă	10,3	$C_2H_2 + O_2$; 13,4	Izooctan	8,1
Etenă	8,9	$C_2H_4 + O_2$; 14,2	Alcool etilic	7,5
Dietileter	9,2	$C_4H_{10}O + 6\,O_2$; 14,8	Butadienă	7
Oxid de etilenă	9,9		Izopren	6,6
Benzen	9		Amoniac	6
Acetonă	8,9		Acid acetic	5,4
n-Hexan	8,7		Hidrogen sulfurat	5

În tabelul 75 sunt date principalele proprietăți deflagrante ale unor pulberi combustibile.

Tabelul 75. **Principalele proprietăți deflagrante ale unor pulberi combustibile** [20]

Pulberea	Temp. min. de aprindere (în nor) °C	Concentrația min. de deflagrație g/l	Pres. max. de deflagrație bar	Energia min. de aprindere mJ
Acid adipic	550	0,035	6,55	60
Aluminiu atomizat	650	0,045	5,79	50
Aspirină	550	0,015	6	16
Acid benzoic	600	0,011	6,55	12
Caprolactamă	430	0,07	5,44	60
Cărbune activ	270	0,1	6,34	-
Carboximetilceluloză	460	0,06	8,96	140
Cafea	360	0,085	2,62	160
Plută	460	0,035	6,62	35
Bisfenol A	570	0,012	5,58	11
Lignit	450	0,03	6,48	30
Metilceluloză	360	0,03	9,17	20
Poliacrilamidă	410	0,04	5,86	30
Polietilenă	390	0,02	5,51	10
Polistiren	500	0,02	6,89	15
PVC	670	nu se aprinde	2,82	-
Vitamina C	460	0,07	6,06	60

Scanned with OKEN Scanner

Pulberea	Temp. min. de aprindere (în nor) °C	Concentrația min. de deflagrație g/l	Pres. max. de deflagrație bar	Energia min. de aprindere mJ
Făina de grâu	380	0,05	7,51	50
Rumegus de lemn	430	0,05	6,48	20
Stearat de zinc	315	0,02	5,51	10

degazare. îndepărtarea substantelor toxice inflamabile, explozive în scopul prevenirii accidentelor și a efectelor dăunătoare asupra omului, animalelor și mediului înconjurător. Înainte de a fi evacuate în atmosferă, gazele sunt purificate pentru a preveni poluarea atmosferei.

degazolinare. operație de recuperare a gazolinei din gazele asociate rezultate în exploatarea sondelor petroliere.

dehidrogenare. proces prin care hidrocarburile saturate, liniare sau ciclice sunt transformate în hidrocarburi

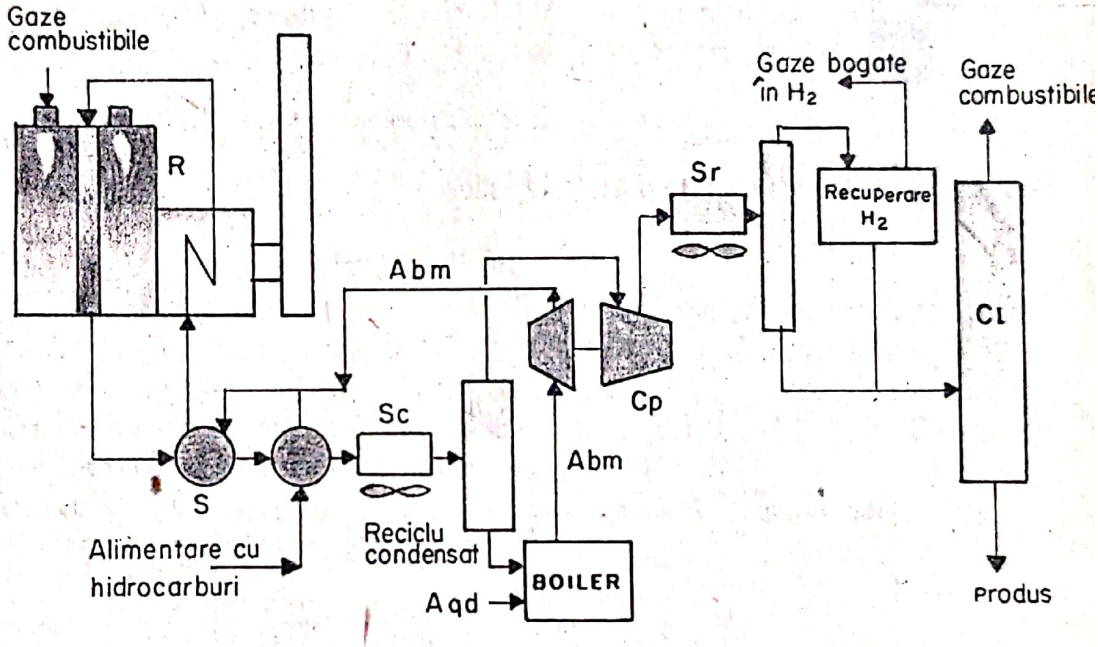


Fig. 84. Schema de flux a instalației de dehidrogenare izo-butan la izo-butenă (Licență Phillips).

olefinice, dioletinice sau aromatice, la o ușoară suprapresiune, la temperaturi moderate, în reactoare cu strat fix de catalizator, folosind catalizator cu conținut de metal nobil promotat. În fig. 84 este dată schema de flux a instalației de dehidrogenare izobutan la izobutenă, sub licență Phillips. Procesul este ciclic: 7 ore în regim de reacție și o oră de regenerare, "în situ". Reacția are loc în fază de vapori, efluentul din reactor (R), face schimb de căldură (S) este condensat (Sc) după care este comprimat (CP), răcit (Sr), după care în vasul (V) are loc separarea gazelor bogate în hidrogen. Hidrocarburile sunt supuse fracționării în coloana (Cl). Hidrogenul cu o puritate de 90% mol este recuperat (criogenic, prin membrane etc). Propilena și izobutena se produc și prin dehidrogenarea hidrocarburilor parafinice C_3, C_4, prin procesul "Oleflex" sub licență UOP, care folosește un catalizator de platină pe suport de alumină și diferiți promotori metalici. Se asigură dehidrogenarea selectivă a propanului, izobutanului sau a amestecului acestora în monoolefine corespunzătoare. În instalațiile Oleflex există următoarele secții: reacție, regenerare continuă a catalizatorului și separare. În funcție de materia primă supusă prelucrării se folosesc trei sau patru reactoare. Reacțiile de dehidrogenare fiind endoterme este necesară încălzirea înaintea fiecărui reactor. În fig. 86 este prezentată schema instalației Oleflex. Secția de regenerare continuă a catalizatorului este identică cu cea folosită la instalațiile de reformare catalitică cu regenerare continuă (CCR). Cantitatea de cocs formată în procesul Oleflex nu depășește 0,01% gr raportat la materia primă supusă prelucrării [44]. În secția de regenerare continuă în afară de arderea cocsului are loc și redispersarea platinei pe alumină, îndepărtarea umidității, reducerea conținutului de oxizi metalici.

Scanned with OKEN Scanner

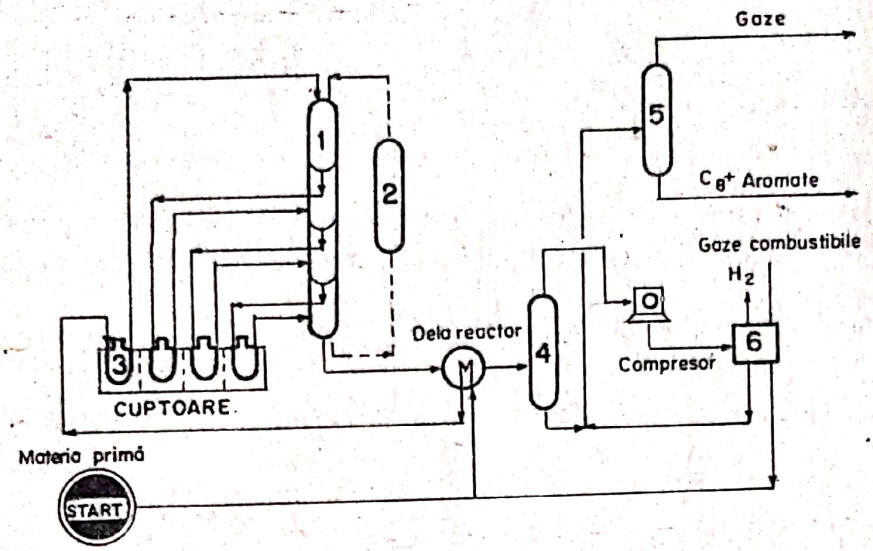


Fig. 85. Schema de flux a procesului Oleflex, sub licență UOP [61]

Reacțiile de dehidrogenare pot fi prezentate astfel:

$$RH_n \xrightarrow{-H_2} RH_{n-2m} + m\,H_2$$

Efectele termice ale principalelor reacții de dehidrogenare, în kJ/mol sunt: dehidrogenare alcane C_4-C_{18}:110-120; dehidrogenare alcani C_4-C_5 în diolefine: 225-245; dehidrociclizare alcani C_{6+} în hidrocarburi aromatice: 230-250; dehidrociclizare alcani C_5-C_7 în ciclopentani: 60-70; dehidrogenarea grupei alchilice a hidrocarburilor alchil aromatice C_8-C_9 : 110-120. În tabelul 76 sunt date unele caracteristici ale reacțiilor de dehidrogenare.

Tabelul 76. **Principalele caracteristici ale unor reacții de dehidrogenare.**

Materia primă	Produsele de reacție	Temp. °C	ΔH kJ/mol	Kp	Conv. la echilibru %
Butan	1 butenă 2 butenă (în principal)	550 - 600	126	0,667	63
Butene	butadienă 2 metil 1 butenă	600 - 650	113,7	0,102	25,7*
Izopentan	2 metil 2 butenă (în principal)	530 - 550	167,3	0,496	57,6
Izoamilene	3 metil 1 butenă izopren	600 - 650	125,9	0,0131	45,7*

* Diluție alchenă: abur 1:20

demercaptanizare, procese de îndepărtare a mercaptanilor din GPL, benzine, petroluri, MTBE etc. pentru ca acestea să nu fie corozive (condiția de calitate pentru benzine max. 5 ppm). Există mai multe tehnologii de demercaptanizare printre care: procedeul Bender prin care mercaptanii sunt transformați în disulfuri într-un reactor cu strat fix de catalizator (o modificare a procesului Doctor care folosea drept catalizator plumbitul de sodiu); procese de extracție în fază lichidă folosind sodă și catalizator lichid (cum este cazul procedeului Merox sub licență U.OP.) Extracția mercaptanilor are loc în urma următoarelor reacții:

$$R{-}SH + NaOH \longrightarrow RSNa + H_2O \quad \text{Reacția de extracție a mercaptanilor}$$

$$2\,RSNa + 2\,H_2O + 1/2\,O_2 \xrightarrow[\text{Catalizator}]{\text{Încălzire}} RSSR + 2\,NaOH + H_2O$$

Cea de-a doua reacție asigură regenerarea NaOH. Disulfurile se separă din hidroxidul de sodiu regenerat gravitațional și/sau prin spălare cu un flux de solvent - nafta. Schema tipică de tratare este dată în figura 86.

Scanned with OKEN Scanner

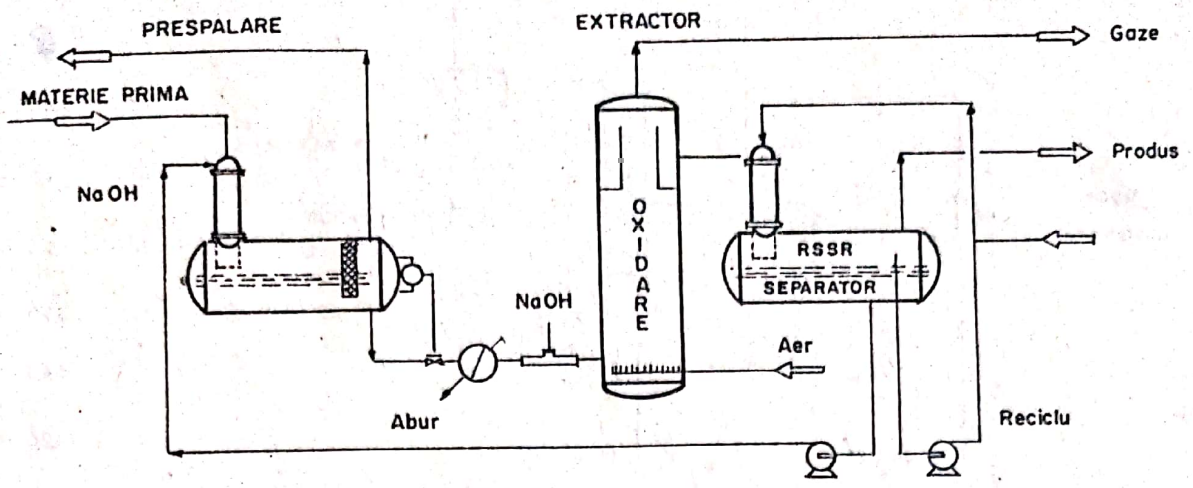


Fig. 86. Schema de flux a instalației de demercaptanizare.

O nouă tehnologie de demercaptanizare a fost brevetată de firma UOP bazată pe procesul Merox - pentru tratarea petrolului, cu un nou catalizator de înaltă activitate și cu un activator al catalizatorului (lichid) fără a mai fi necesară tratarea cu sodă caustică [51].

demetalizarea catalizatorului de cracare catalitică în vederea regenerării, conform tehnologiei sub licență Coastal Catalyst Technology, Inc. se realizează într-o instalație a cărei schemă de flux este prezentată în fig. 87. Un flux de catalizastor uzat din regeneratorul instalației de cracare catalitică este introdus în cuptorul C.1, în sulfurizatorul V.1., răcitorul S.1., clorinatorul V.2., răcitorul S.2., prin vasul de spălare V.3., prin filtru F.1., prin vasul uscător de vaporizare (Flash drier) V.4. și în continuare înapoi în regeneratorul instalației de cracare catalitică. Vaporii din clorinatorul V.2. sunt spălați și neutralizați în scruberul Cs-1. Hidroxizii metalici sunt precipitați și uscați sub formă de pulbere în uscătorul U-1, pentru condiționarea metalelor recuperate, în vederea comercializării. Consumurile de utilități pentru o tonă de catalizator demetalizat sunt: energie electrică 360 kWh, gaze combustibile 1.226 mil kJ; chimicale 71 kg. Instalațiile tipice construite au o capacitate de demetalizare de 20-40 tone catalizator/zi [52].

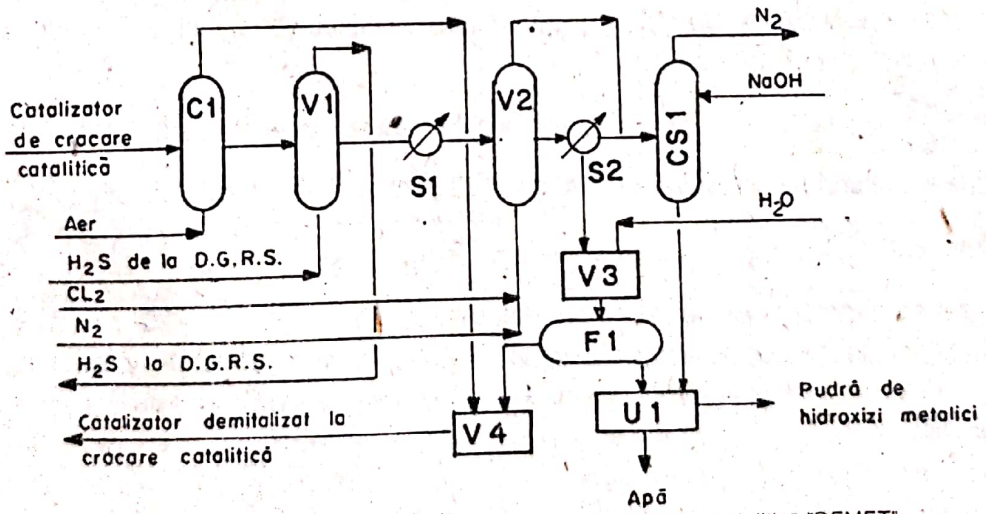


Fig. 87. Schema de flux a instalației de demetalizare a catalizatorilor uzați de cracare catalitică "DEMET" (Licență Coastal Catalyst Technology Inc).

demetanare, proces de separare a metanului din amestecul de gaze, cum este cazul fracționării gazelor naturale și a gazelor de piroliză. În fig. 88 se prezintă schema de flux a unei instalații de demetanare la presiuni joase și temperaturi scăzute. Gazele de alimentare sunt răcite și în prima coloană (Cl 1) se separă criogenic hidrogenul. Hidrocarburile în continuare intră în coloana de demetanare în care are loc separarea și obținerea fracției C_2, pe la baza coloanei și metanului pe la vârful coloanei.

Scanned with OKEN Scanner

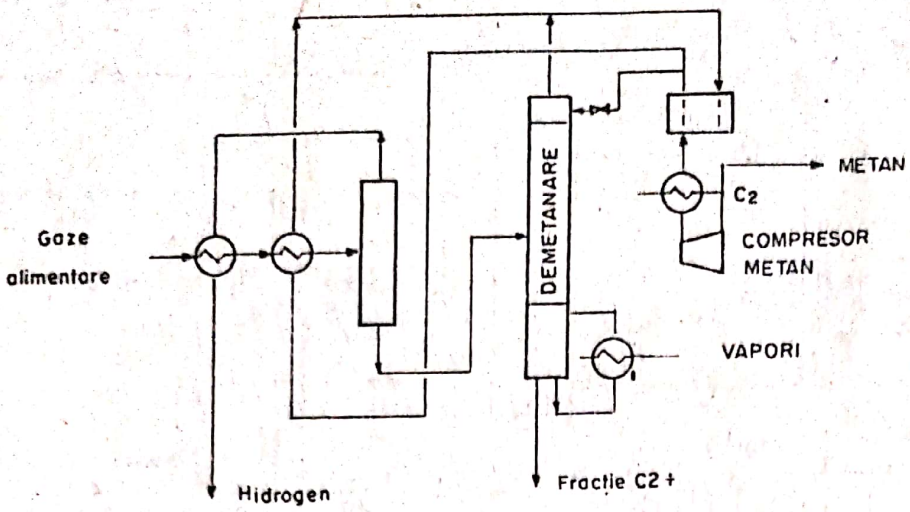


Fig. 88. Schema de principiu a demetanării prin fracționare la temperaturi joase.
(Recuperarea fracției C_2 din gaze)

densitatea, masa unității de volum, $\rho = m/v$; g/cm^3, kg/l.

Pentru gaze ideale: $\rho_i = MP/RT$

Pentru gaze reale: $\rho_r = MP/zRT$

în care: T - temperatura absolută K; P - presiunea; M - masa moleculară; R- const. universală a gazelor; Z - factor de neidealitate. Pentru gaze densitatea la 273 K și 101325 Pa se poate determina folosind fig. 89 corespunzător masei moleculare a gazului.

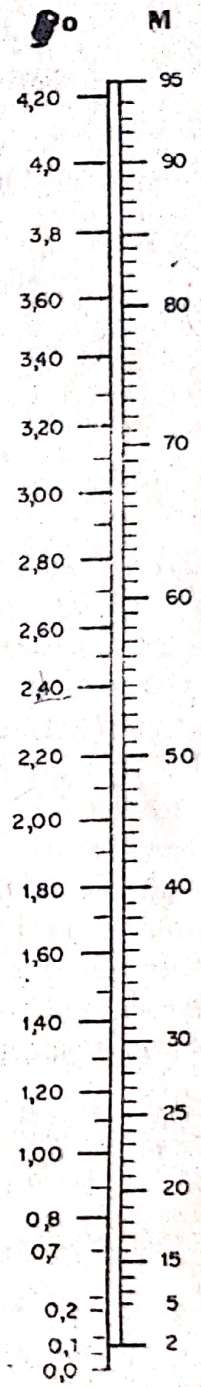


Fig. 89. Determinarea densității gazelor la 273 K și 101325 Pa corespunător masei moleculare "M".[131]

- Densitatea gazelor depinde de temperatură și presiune: $\rho = \rho_o P T_o/(P_o T)$

în care ρ_o - densitatea gazelor în condiții normale (T_o = 273 K și P_o = 101,3 kPa); P și T - presiunea și temperatura absolută la care se recalculează densitatea gazului. Densitatea fracțiilor petroliere se poate calcula, în cazul în care se cunoaște temperatura medie de fierbere, sau n_D^{20} cu una din relațiile:

$\rho_{20}^4 = A\left(\frac{T_{med}}{100}\right)^n$; în care: "A" și "n" sunt coeficienți care au valori de 0,722 și 0,159 pentru țițeiuri sulfuroase și respectiv 0,736 și 0,130 pentru țițeiuri nesulfuroase: $\rho_{frac.petrol} = \rho_{țiței}\left(0,58 + 0,12\sqrt{T_{medPRF}}\right)$; $\rho_{frac.petrol} = \sqrt{2,841 n_D^{20} - 3,468}$

Variația densității produselor petroliere cu temperatura : $d_4^t = d_4^{t_o} + c(t - 20)$; în care: t_o - temperatura la care este dată densitatea; t - temperatura la care se cere densitatea; c - factor de corecție dat în tabelul 77.

Tabelul 77. **Factorii de corecție pentru recalcularea densității produselor petroliere, la diferite temperaturi.**

Densitate	c	Densitate	c	Densitate	c	Densitate	c
0.690 - 0.700	0.000910	0.770 - 0.780	0.000805	0.850 - 0.860	0.000699	0.930 - 0.940	0.000594
0.700 - 0.710	0.000897	0.780 - 0.790	0.000792	0.860 - 0.870	0.000686	0.940 - 0.950	0.000581
0.710 - 0.720	0.000884	0.790 - 0.800	0.000778	0.870 - 0.880	0.000673	0.950 - 0.960	0.000567
0.720 - 0.730	0.000870	0.800 - 0.810	0.000765	0.880 - 0.890	0.000660	0.960 - 0.970	0.000554
0.730 - 0.740	0.000857	0.810 - 0.820	0.000752	0.890 - 0.900	0.000647	0.970 - 0.980	0.000541
0.740 - 0.750	0.000844	0.820 - 0.830	0.000738	0.900 - 0.910	0.000633	0.980 - 0.990	0.000528
0.750 - 0.760	0.000831	0.830 - 0.840	0.000725	0.910 - 0.920	0.000620	0.990 - 0.1000	0.000515
0.760 - 0.770	0.000818	0.840 - 0.850	0.000712	0.920 - 0.930	0.000607		

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 90 se prezintă variația densității produselor petroliere cu temperatura.

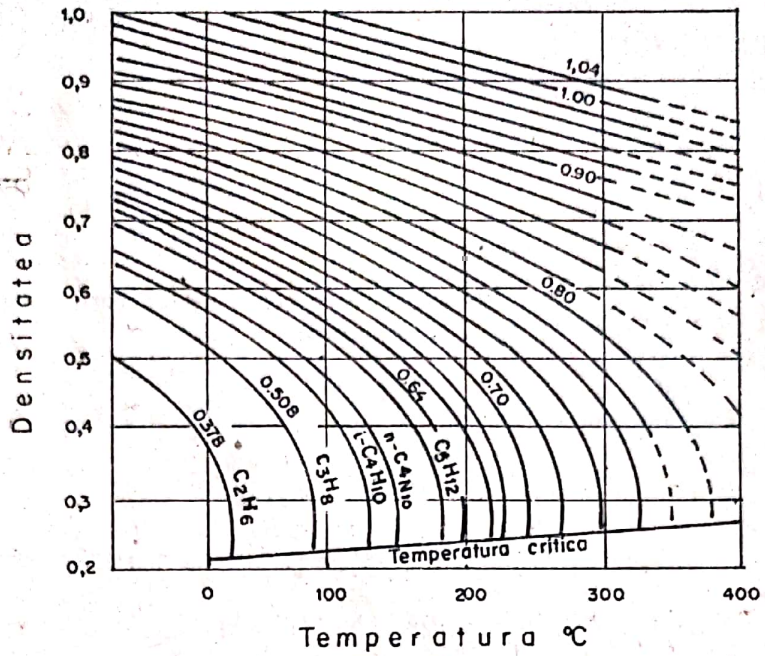


Fig 90. Variația densității unor hidrocarburi și produse petroliere cu temperatura [74].

densitatea relativă, raportul dintre masa unui corp și masa unui volum egal dintr-un corp de referință. Pentru hidrocarburile și produsele petroliere densitatea relativă, se dă de obicei față de apa distilată la 4 °C și la presiunea atmosferică normală. Pentru gaze, densitatea relativă se dă de obicei față de aer. În cazurile în care se cunosc: temperatura critică medie a unui gaz, sau presiunea critică, densitatea relativă a gazelor poate fi determinată folosind graficele din fig. 91 și 92.

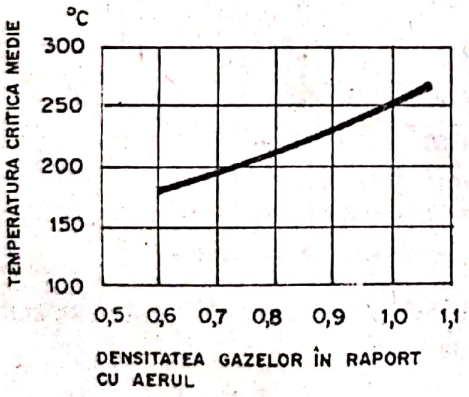


Fig. 91. Densitatea gazelor în raport cu aerul. [103]

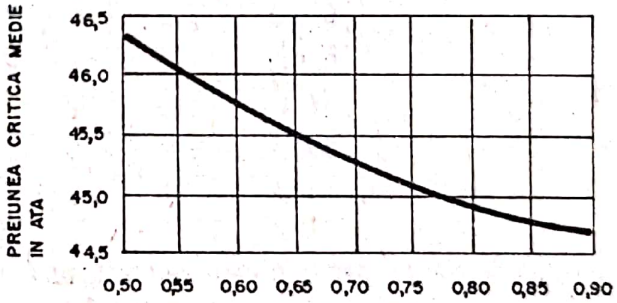


Fig. 92. Densitatea gazelor în raport cu a aerului. [103]

Pentru calculul densității amestecurilor de hidrocarburi lichide, există mai multe metode de calcul, printre care: API; Rackett; SRK; Reng Robinson; Lee Kesler; Gunn Yamanda.

deparafinare, proces prin care se îndepărtează parafina din uleiurile solventate sau se convertește, printr-un proces catalitic în vederea scăderii temperaturii de congelare, Deparafinarea uleiurilor poate fi realizată folosind solvenți (metil-etil-cetonă în amestec cu toluen, izobutil-cetonă etc.) la temperaturi scăzute sau catalitic. În tabelul 78 se dau calitățile unor uleiuri deparafinate.

Tabelul 78. **Calitatea rafinatului de la extracție și a uleiurilor deparafinate cu solvenți**

	Rafinat din ulei distilat, după extracție	ulei deparafinat	Gaci
Densitate d_4^{20}	0,870 - 0,880	0,886 - 0,885	0,840 - 0,860
Vâscozitate cinematica la 100 °C cSt	5,5 - 6,5	6,8 - 7,5	

Scanned with OKEN Scanner

	Rafinat din ulei distilat, după extracție	ulei deparafinat	Gaci
t_{fl} °C	190 - 210	190 - 200	210 - 220
t_{cong} °C	38 - 40	-10 - -15	48 - 51
Cocs %	0.03 - 0.05	0.08 - 0.1	
n_D^{50}	1.473 - 1.475		
Cont. de sulf %	0.8 - 0.9	1 - 1.2	0.13
Cont. parafină %	14 - 16		60 - 70
	Rafinat din ulei rezidual, după extracție	**ulei rezidual deparafinat**	**Petrolat**
Densitate d_4^{20}	0.880 - 0.890	0.890 - 0.900	0.860 - 0.865
Vâscozitate cinematică la 100 °C cSt	17 - 19	18 - 20	
t_{fl} °C	210 - 230	200 - 260	
t_{cong} °C	48 - 50	-13 - -15	55 - 60
Cocs %	0.3 - 0.5	0.4 - 0.6	
n_D^{50}	1.482 - 1.485		
Cont. de sulf %	0.9 - 1.2	1 - 1.1	

Indicii de vâscozitate ai uleiurilor deparafinate depind de calitatea țițeiurilor și respectiv de proporțiile claselor de hidrocarburi existente în fracțiile supuse deparafinării. Pentru exemplificare prezentăm calitățile unor uleiuri deparafinate obținute dintr-un țiței din Orient (Tab. 79).

Tabelul 79. **Calitatea unor uleiuri deparafinate.**

Densitate	Vâscoz. cinem.		Indice de vâscoz.	n_4^{20}	Temp. cong. °C
	$\nu_{100\,°C}$	$\nu_{50\,°C}$			
0,8876	6,84	31,6	93	1,4910	-17
0,8845	6,42	28,48	95	1,4890	-18
0,8847	6,56	28,65	97	1,4880	-18
0,8871	6,94	32,20	95	1,4910	-16
0,8813	5,58	22,30	95		-18

Temperatura finală de răcire (la care se efectuează filtrarea) trebuie să fie mai coborâtă decât temperatura de congelare a uleiului deparafinat cu 6 - 10 °C (pentru solvenții cu cetonă).

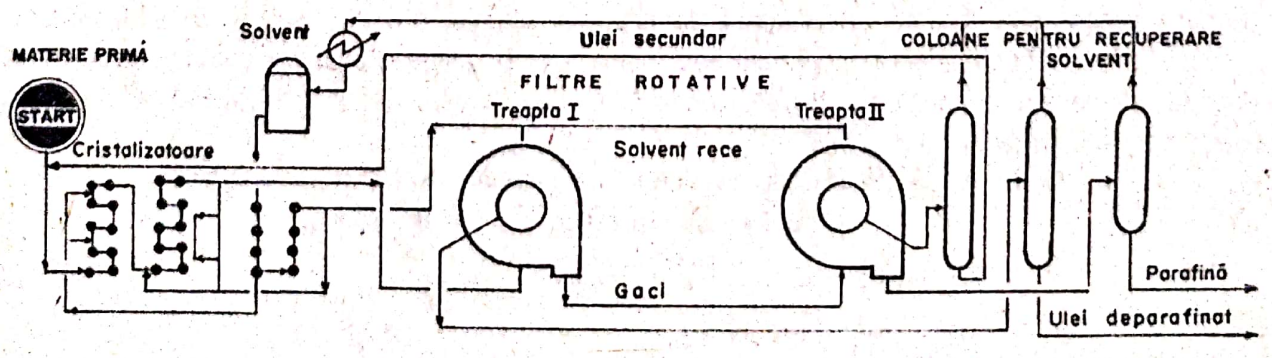


Fig. 93. Schema de flux a instalației de deparafinare și dezuleiere, cu solvenți.

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 93 se prezintă schema instalației de deparafinare și dezuleiere cu solvenți iar în fi[illegible]re parametrii de operare și performanțele obținute.

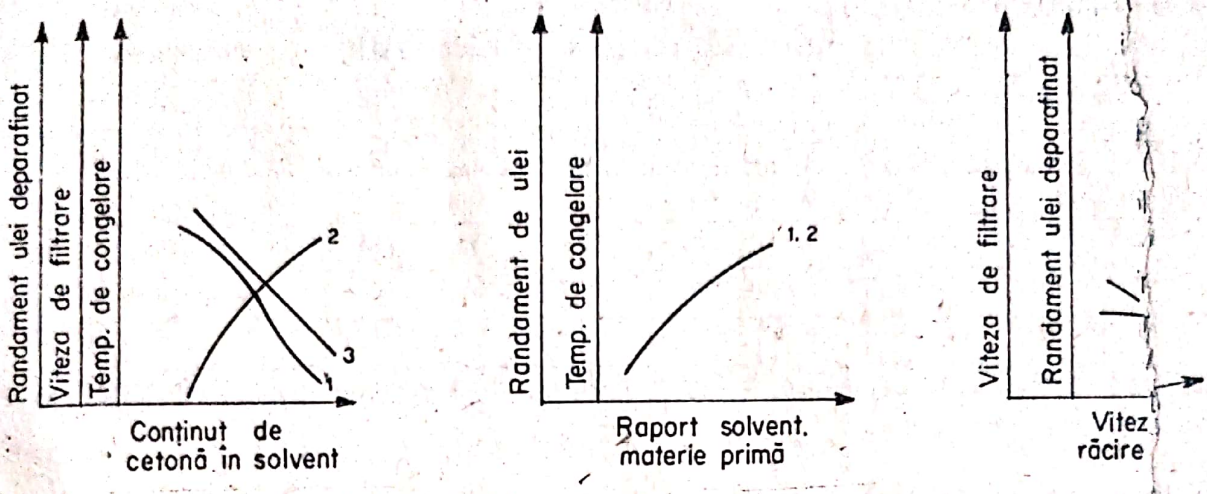


Fig. 94. Relațiile dintre parametrii de operare și performanțele obținute la deparafinarea uleiurilor cu ceton[illegible]

deparafinare catalitică, proces de hidrogenare selectivă și de hidroizomerizare a hidrocarburilor rafinice, în vederea coborârii temperaturii de congelare a uleiului, care înlocuiește deparafinarea cu solvenți (se aplică în cazurile în care nu este necesar să se producă parafină). În fig. 95 se prezintă schema de instalației de deparafinare catalitică, iar în tabelul 80, regimul de operare.

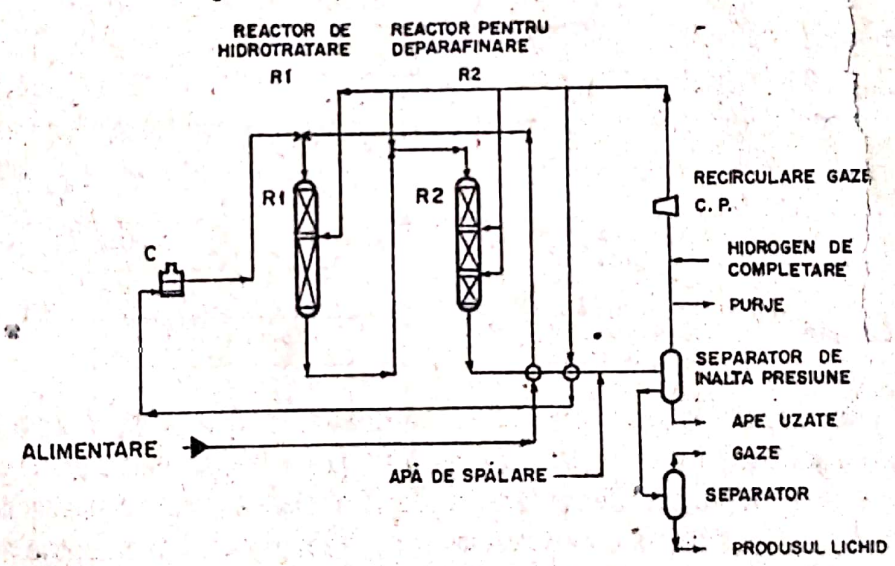


Fig. 95. Schema de flux a instalației de deparafinare catalitică a distilatului de vid. Licența Unocol Corporation.

Tabelul 80. **Regimul de operare în procesul de deparafinare catalitică [45].**

Regimul de lucru tipic	În primul reactor	În al doilea reactor
- temperatura în reactor, °C	350-412	245-285
- presiunea, bar	30	30
- viteza volumară, h^{-1}	0,5	1,0
- rația de hidrogen recirculat, pentru uleiuri distilate, m^3/m^3	250-300	
pentru uleiuri reziduale, m^3/m^3	500-600	
- puritatea hidrogenului, %	75-85	

Caracteristicile și randamentele uleiurilor deparafinate obținute din uleiuri prin hidrocracarea distilatului de vacuum în sistem catalitic Dual sunt date în tabelul 81.

Tabelul 81. **Caracteristicile și randamentele uleiurilor deparafinate, obținute prin hidrocracarea distilatului de vacuum în sistem catalitic dual. [46]**

Randame e, caracteristici	Uleiuri distilate					Ulei rezidual dezasfaltizat și deparafinat
	Total	100 N	200 N	300 N	350 N	(Bright stock)
Randament % fa e distilatele de vacuum	30	11,1	5,1	24	10,8	16
Greutate specifică cm³	0,854	0,848	0,854	0,856	0,858	0,878
Vâscozitate cSt la 00 °C	5,5	4,5	6	8,8	9	32
Indice de vâscozit e	119	115	120	115	118	106
Pour point °C	-18	-18	-18	-18	-15	-15
Volatile % gr NOA K	<20	<20	<10	<9	<10	<3

Notă: Caracteris cile uleiurilor și randamentele depind de calitatea materiei prime supuse hidrocracării și de severitatea proc sului de hidrocracare.

În tabelul 82 sun date consumurile specifice tipice la deparafinarea uleiurilor.

Tabelul 82 **Consumurile specifice tipice la deparafinare, pe m.c. de materie primă [52].**

	Deparafinare normală	Deparafinare adâncă	Deparafinare catalitică
Abur GJ/mc	2,5 - 5	3,4 - 5,45	88,4
Energie electrică, kW h	90 - 130	150 - 240	18,85
Apă, mc	35 - 65	50 - 100	
Căldură absorbită, k			26544
H_2 mc/mc mat. prim			3 - 7
Cetonă kg/mc	1,5 - 2,5	2,5 - 4	
Toluen kg/mc	1,3 - 3	1,7 - 3,5	
Amoniac kg/mc	0,5 - 1	0,5 - 2	
		4 - 10	
ari/mc mat. primă zi SUA (Gulf Cost)			44020

prin presare la rece, proces în care distilatul parafinos se răcește în anumite condiții la o peratură convenabilă după care se filtrează prin filtre prese. Filtrabilitatea unui ulei depinde de mai multi factori printre care: de structura cristalină a parafinei, de vâscozitatea uleiului distilat și de vâscozitatea uleiului la temperatura de filtrare. Vâscozitatea optimă a distilatului parafinos pentru o producție maximă de parafină și de ulei deparafinat se stabilește prin încercări la scară industrială [100].

depuneri piroforice, sunt sulfuri piroforice, saturate cu produse petroliere grele și cu uleiuri. În prezența aerului depunerile piroforice se pot autoaprinde la temperaturi negative de până la -20 °C. Aceasta se explică prin aceea că compușii piroforici sunt rău conducători de căldură și căldura degajată în timpul oxidării inițiale (reacție lentă) se acumulează în masa depunerilor. Multe incendii și explozii s-au produs la rezervoarele în care se depozitează țițeiuri și produse petroliere sulfuroase, după pomparea produselor din rezervor, când pătrunde aer în rezervor. Cu o frecvență mai mare accidentele s-au produs primăvara și toamna, seara sau înainte de înserare, în timp de iarnă (pe suprafața rece a rezervoarelor, în mod constant condensează vaporii de apă și hidrocarburi care permit încălzirea rapidă a sulfurilor), iar vara când temperatura pereților rezervoarelor este ridicată oxidarea depunerilor piroforice are loc simultan cu formarea lor, ceea ce explică numărul mai scăzut de accidente datorate sulfurilor piroforice în acest sezoan. Primăvara și toamna depunerile piroforice se pot acumula pe pereții rezervoarelor și prin uscarea peliculei de hidrocarburi, la golirea rezervoarelor și pătrunderea aerului în rezervor, sunt rapid oxidate și dacă în zona în care are loc oxidarea există amestecuri inflamabile se pot declansa incendii și/sau explozii. Pentru prevenirea incendiilor utilajele în care este posibilă formarea depunerilor piroforice se inertizează înainte de a fi deschise, se aburesc, se umplu cu apă, iar după golire, depunerile pirofonice se îndepărtează în

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 81. **Caracteristicile și randamentele uleiurilor deparafinate, obținute prin hidrocracarea distilatului de vacuum în sistem catalitic dual. [46]**

Randame e, caracteristici	Uleiuri distilate					Ulei rezidual dezasfaltizat și deparafinat
	Total	100 N	200 N	300 N	350 N	(Bright stock)
Randament % fa e distilatele de vacuum	30	11,1	5,1	24	10,8	16
Greutate specifică cm³	0,854	0,848	0,854	0,856	0,858	0,878
Vâscozitate cSt la 00 °C	5,5	4,5	6	8,8	9	32
Indice de vâscozit e	119	115	120	115	118	106
Pour point °C	-18	-18	-18	-18	-15	-15
Volatile % gr NOA K	<20	<20	<10	<9	<10	<3

Notă: Caracteris cile uleiurilor și randamentele depind de calitatea materiei prime supuse hidrocracării și de severitatea proc sului de hidrocracare.

În tabelul 82 sun date consumurile specifice tipice la deparafinarea uleiurilor.

Tabelul 82 **Consumurile specifice tipice la deparafinare, pe m.c. de materie primă [52].**

	Deparafinare normală	Deparafinare adâncă	Deparafinare catalitică
Abur GJ/mc	2,5 - 5	3,4 - 5,45	88,4
Energie electrică, kW	90 - 130	150 - 240	18,85
Apă, mc	35 - 65	50 - 100	
Căldură absorbită, k			26544
H_2 mc/mc mat. prim			3 - 7
Cetonă kg/mc	1,5 - 2,5	2,5 - 4	
Toluen kg/mc	1,3 - 3	1,7 - 3,5	
Amoniac kg/mc	0,5 - 1	0,5 - 2	
Etan, kg		4 - 10	
Investiția specifică olari/mc mat. primă zi SUA (Gulf Cost)			44020

deparafinarea prin presare la rece, proces în care distilatul parafinos se răcește în anumite condiții la o temperatură convenabilă după care se filtrează prin filtre prese. Filtrabilitatea unui ulei depinde de mai mulți factori printre care: de structura cristalină a parafinei, de vâscozitatea uleiului distilat și de vâscozitatea uleiului la temperatura de filtrare. Vâscozitatea optimă a distilatului parafinos pentru o producție maximă de parafină și de ulei deparafinat se stabilește prin încercări la scară industrială [100].

depuneri piroforice, sunt sulfuri piroforice, saturate cu produse petroliere grele și cu uleiuri. În prezența aerului depunerile piroforice se pot autoaprinde la temperaturi negative de până la -20 °C. Aceasta se explică prin aceea că compușii piroforici sunt rău conducători de căldură și căldura degajată în timpul oxidării inițiale (reacție lentă) se acumulează în masa depunerilor. Multe incendii și explozii s-au produs la rezervoarele în care se depozitează țițeiuri și produse petroliere sulfuroase, după pomparea produselor din rezervor, când pătrunde aer în rezervor. Cu o frecvență mai mare accidentele s-au produs primăvara și toamna, seara sau înainte de înserare, în timp de iarnă (pe suprafața rece a rezervoarelor, în mod constant condensează vaporii de apă și hidrocarburi care permit încălzirea rapidă a sulfurilor), iar vara când temperatura pereților rezervoarelor este ridicată oxidarea depunerilor piroforice are loc simultan cu formarea lor, ceea ce explică numărul mai scăzut de accidente datorate sulfurilor piroforice în acest sezoan. Primăvara și toamna depunerile piroforice se pot acumula pe pereții rezervoarelor și prin uscarea peliculei de hidrocarburi, la golirea rezervoarelor și pătrunderea aerului în rezervor, sunt rapid oxidate și dacă în zona în care are loc oxidarea există amestecuri inflamabile se pot declansa incendii și/sau explozii. Pentru prevenirea incendiilor utilajele în care este posibilă formarea depunerilor piroforice se inertizează înainte de a fi deschise, se aburesc, se umplu cu apă, iar după golire, depunerile pirofonice se îndepărtează în

Scanned with OKEN Scanner

locuri special amenajate, unde se incinerează sau se îngroapă.

desalinare. proces de îndepărtare a sărurilor, cu o largă aplicabilitate în schele și rafinării; desalinarea țițeiurilor are rolul de a preveni coroziunilor și a reduce cenușa în cocs, respectiv conținutul de metale în fracțiile petroliere ce se supun prelucrării catalitice. Desalinarea țițeiurilor poate fi electrică, chimică, electro-chimică, într-o singură treaptă, în două trepte, sau în trei trepte. În rafinării se aplică desalinarea electro-chimică. Pentru a reduce conținutul de săruri la un nivel de sub 5 ppm trebuie să se asigure condiții de operare, care în cazul desalinării electrice sunt: temperatura la care țițeiul în desalinator are o vâscozitate de 2 cSt (110-140 °C); injecția de apă proaspătă, depinde de conținutul de apă din țiței și este cuprinsă între 2,5-7 % vol. la țiței; căderea de presiune pe robinetul de amestec al apei cu țițeiul se stabilește în mod experimental și de regulă este cuprinsă între 0,8-1,5 bar; rația de desemulsionant injectată cu scopul de a permite separarea picăturilor de apă înglobate în țiței, în functie de eficienta desemulsionantului, este de 10-20 ppm (se stabileste experimental), pH amestec 8-9; gradientul de tensiune se stbilește experimental (1500-2000 V/cm) amperaj 62-65 A. De regulă cu cât intensitatea câmpului electric este mai mare, cu atât crește eficacitatea desalinării. Intensitatea câmpului electric depinde de tensiunea ce revine la 1 cm distanță între electrozi și se poate exprima astfel:

$$\text{Intensitatea câmpului electric} = \frac{\text{Tens. I-ului electrod + Tens. celui de al II-lea elecrod}}{\text{Distana dintre elecrozi}}, \quad \text{V/cm}$$

Există o valoare critică - pentru intensitatea câmpului electric, la care lichidul care se află între electrozi nu mai poate impiedica trecerea curentului electric și are loc scurtcircuitarea între electrozi.

• **desalinarea electrică**, are loc între electrozii alimentați cu curent alternativ de înaltă tensiune în care fiecare electrod se încarcă într-o secundă de 50 ori pozitiv și de 50 ori negativ. În aceste condiții, particulele de apă se deplasează într-o secundă de 50 de ori în sus și de 50 de ori în jos, ceea ce determină întâlnirea și unirea particulelor de apă care iau forma unei pere, respectiv a unei picături de apă care cade. În figura 96 este dâtă schema unui desalinator electro-chimic.

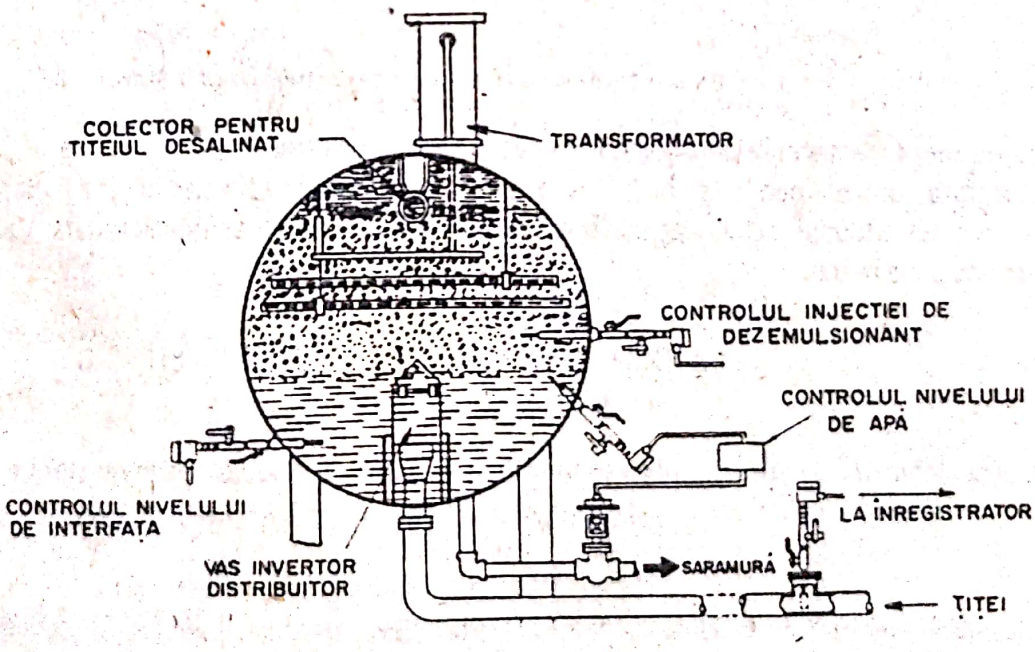


Fig. 96. Desalinator electro-chimic cu aparatura de automatizare aferentă.

Gradul de desalinare se determină din raportul sării îndepărtate prin desalinare și conținutul de săruri cu care țițeiul a intrat în desalinator. Este recomandat ca conținutul de săruri în țițeiul desalinat să nu depășească 5 ppm. În figura 97 este dată schema de flux a unei instalații de desalinare electro-chimică. Regimurile tipice pentru desalinarea diferitelor tipuri de țițeiuri sunt date în tabelul nr. 83.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 83. Regimuri tipice pentru desalinarea unor țiteiuri.

Proveniența țițeiului	d_{20}^4 g/cm³	Conținut de cloruri mg/l	t de lucru °C	Nr. trepte	Presiune în desalinator MPa	capacitate m³/m³h	consumuri		NaOH g/t
							apă %vol.	desemulsionat g/t	
Siberia de vest	0.850	<300	60 - 80	2	0,4 - 1,2	1 - 3	3 - 5	5 - 10	
Romaschin	0.865	<300	80 - 100	2	0,4 - 1,2	0.75 - 2,25	5 - 10	10 - 15	
Arlanscaia	0.865	>300	80 - 100	3	0,4 - 1,2	0.75 - 2	4 - 7	10 - 25	
	0,890	<100	80 - 120	2	0,4 - 1,4	0,5 - 1,5	5 - 10	10 - 20	30
Moldova	0,890	>100	80 - 120	3	0,4 - 1,4	0,5 - 1,25	4 - 7	15 - 25	30
Karmanscaia (țiței greu)	0,940	<300	150	3	1 - 1,5	0,33	4 - 7	până la 50	

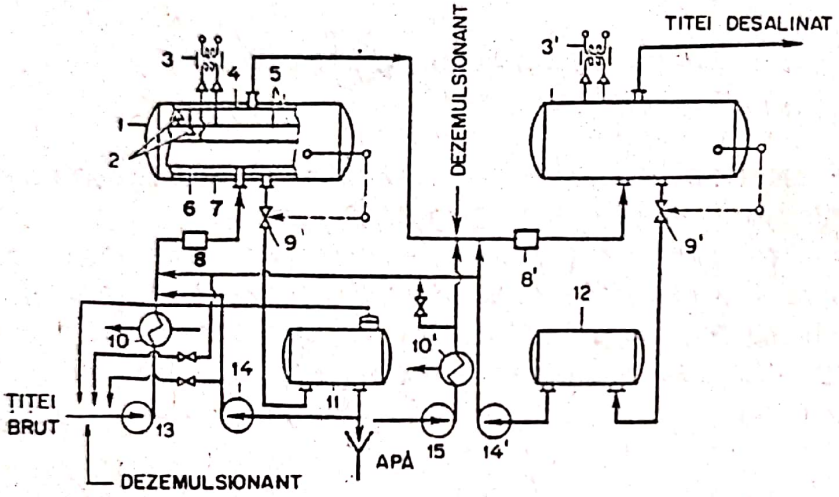


Fig. 97. Schema de flux a unei instalații de desalinare electro-chimică. [48]

descompunere, desfacerea unui compus chimic în componenți mai simpli.

deshidratare, proces prin care dintr-o substanță se îndepărtează apa. În cazul deshidratării alcoolilor se formează o dublă legătură C=C– așa cum se poate vedea din reacția de deshidtratare a alcoolului etilic (conform mecanismului de reacție):

$$2\,C_2H_5OH \xrightarrow{-H_2O} (C_2H_5O)_2O \rightarrow C_2H_5OH + CH_2\;\;CH_2$$

$$\xrightarrow{-2H_2O} 2\,CH_2\;\;CH_2 \qquad \Delta H = -46\ kJ$$

În cazul deshidratării acizilor carboxilici se formează cetone și aldehide conform reacțiilor:

$$CH_3COOH \rightarrow CH_2\;\;C\;\;O + H_2O$$

$$2\,CH_3COOH \rightarrow (CH_3CO)_2O + H_2O$$

deshidratare electrică, a produselor petroliere albe (GPL, benzine, petroluri, motorine) se poate efectua în electroseparatoare, pentru a îndepărta apa și urmele de sodă. Folosirea câmpului electric de înaltă tensiune asigură electrocuagularea particulelor de apă în care sunt dizolvate săruri de tipul electrolitilor folositi la neutralizare. Suprafrața electrozilor permite deshidratarea și îndepărtarea urmelor de sodă, până la nivele de 0,0008%. Tensiunea este de 8÷30 kV, intensitatea curentului de 270 mA, iar viteza produsului în deshidrator de 1,0÷1,5 h^{-1}.

desicanți, substanțe care usucă, cum sunt pesticidele folosite în perioadele premergătoare recoltării plantelor (în

vederea uscării părții supraterane). Norma de consum este de 0,4-0,6 kg/ha. În industria de prelucrare a hidrocarburilor adsorbanții, cum este alumina activă, se folosesc drept desicanți (v. adsorbanți).

desorbție, proces de îndepărtare a substanței de pe suprafața adsorbentului. Desorbția este procesul reversibil al adsorbției [63].

desulfurare, procese fizico-chimice de îndepărtare a sulfului din țiței, gaze, produse petroliere și alte substanțe. În schemele de prelucrare a țițeiurilor sulfuroase instalațiile de desulfurare a gazelor cu amine și recuperare a sulfului, sunt prevăzute în mod obligatoriu pentru recuperarea sulfului și pentru protecția mediului înconjurător. În industri de prelucrare a hidrocarburilor se folosesc în principal procesele de desulfurare cu amine (v. amine și fig. 1). În cazurile în care gazul care se supune purificării conține COS și CS_2, nu este recomandată desulfurarea cu MEA, care reacționează ireversibil cu acestea. În condițiile în care în gaze există hidrocarburi nesaturate (ca de exemplu butene), MEA le dizolvă, spumează și se formează polimeri, ceea ce înrăutățește performanțele talerelor din coloane. Dietanol amina nu prezintă aceste dezavantaje. Diglicol amina este reactivă cu gazele acide (H_2S, CO_2) și se folosește în soluții cu concentrații de 50-70% gr. DGA reduce la sub 10 ppm conținutul de oxisulfură de carbon (COS) și disulfura de carbon (CS_2). Pentru îndepărtarea oxisulfurii de carbon (COS) la nivel de sub 1 ppm - produsul se spală cu un amestec de MEA/amestec caustic (Procedeul THIOLEX) în care au loc reacțiile:

$$COS + H_2O \xrightarrow[MEA]{} H_2S + CO_2 \text{ (hidroliză)}$$

$$H_2S + CO_2 + 4\,NaOH \longrightarrow Na_2S + Na_2CO_3 + 3\,H_2O$$

Gazele conținând min. 20% H_2S (vol) se prelucrează în instalația Claus (Fig. 98) în vederea producerii sulfului elementar). Eficiența procesului a fost îmbunătățită prin introducerea unor noi catalizatori cum sunt Selectox și Superclaus.

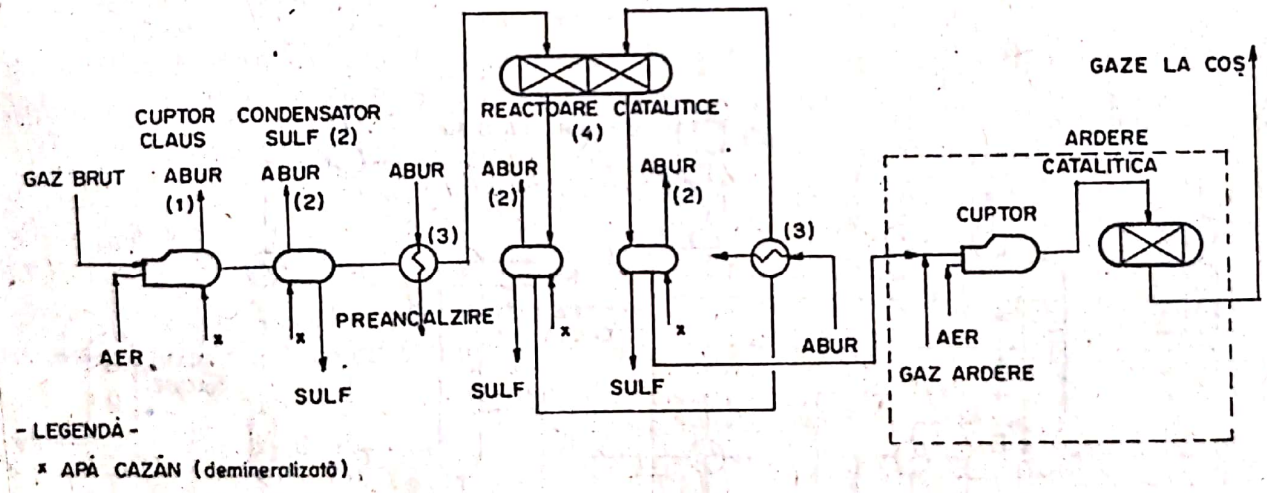


Fig. 98. Schema de flux a instalației Claus

În tabelul 84 sunt prezentate diferite procedee pentru recuperarea sulfului din gaze cu conținut ridicat de H_2S .

Tabelul 84. **Date comparative între diferite procedee de recuperare a sulfului. (Bază recuperarea sulfului din gaze cu 50% H_2S)**

Procedeu	Recuperare sulf %	Investiții ordinea de mărime %	tipul instalației
inst. Claus + ardere ulterioară	92	100	2 trepte convenționale
inst. Claus + ardere ulterioară	90	80	1 treaptă izotermă
inst. Claus + subdewpoint - TGT + ardere ulterioară	98,5	150	2 trepte convenționale
inst. Claus + hidrogenare + spălare H_2S + ardere ulterioară	99.8	200	2 trepte convenționale
inst. Claus + ardere ulterioară+ spălare H_2S	99,9	150	2 trepte convenționale
inst. Claus + ardere ulterioară+ spălare H_2S	99,9	130	1 treaptă izotermă

Scanned with OKEN Scanner

Procedeu	Recuperare sulf %	Investiții ordinea de mărime %	tipul instalației
inst. Claus + hidrogenare + oxidare directă	99,8	200	2 trepte convenționale
inst. Claus + hidrogenare + oxidare catalitică	98	150	2 trepte convenționale

desulfurarea biocatalitică [72], proces în care bacterii sau enzime specifice, catalizează reacțiile de eliberare a sulfului, prin reacții aerobice și anaerobice. În cazul reacțiilor aerobice, sulful din produse este transformat în sulfați solubili în apă. În cazul reacțiilor anaerobice procesul este mai lent și sulful din produsul petrolier este transformat în H_2S ca și în cazul tehnologiilor clasice de hidrodesulfurare. Procesul de desulfurare biocatalitică se pretează pentru desulfurarea benzinelor de cracare catalitică, a distilatelor medii și combustibililor reziduali. Costul instalațiilor și costurile de operare sunt mai mici decât în cazul proceselor de hidrodesulfurare, nu necesită hidrogen și funcționează la temperaturi și presiuni joase.

- **desulfurarea gazelor arse,** (rezultate în urma arderii unor combustibili sulfuroși, în centralele termo-electrice), în vederea protecției mediului înconjurător, se realizează prin diferite procedee umede, semiuscate sau uscate. Dintre numeroasele procese de desulfurare a gazelor arse menționăm: procedeul firmei Chiyoda-Japonia în care SO_2 din gazele arse se absoarbe în H_2SO_4 diluat, la 120-160 °C, și se oxidează catalitic la SO_3, respectiv la H_2SO_4; procedeul firmei Shell de desulfurare cu oxid de cupru, în care bioxidul de sulf este convertit în sulfat de cupru conform reacției: $SO_2 + 1/2\ O_2 + CuO \rightarrow CuSO_4$; după care are loc reacția de regenerare: $CuSO_4 + 2\ H_2 \rightarrow Cu + SO_2 + 2\ H_2O$; SO_2 este absorbit (în apă sau alt solvent) apoi este stripat și introdus într-o instalație Claus pentru recuperarea sulfului (v. recuperare sulf); procedeul IFP în care SO_2 este absorbit într-o soluție amoniacală, după care SO_2 și NH_3 sunt puse în libertate prin evaporare parțială. În fig. 99 se prezintă schema procesului umed de desulfurare.

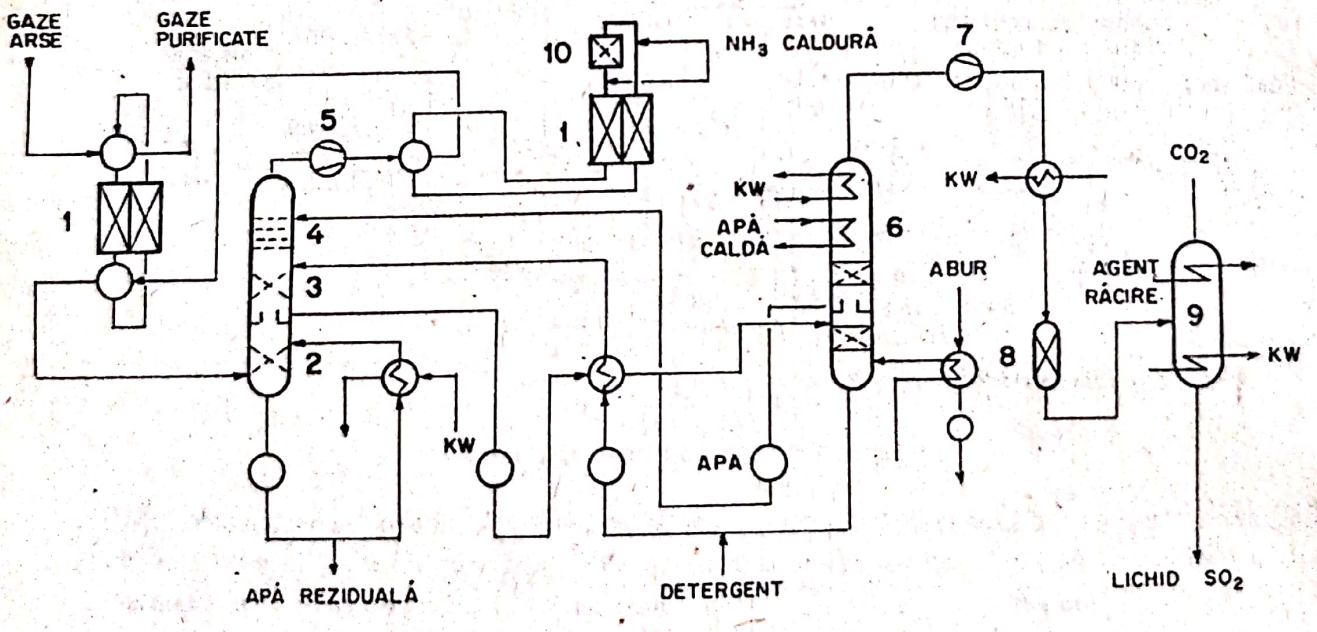


Fig. 99. Scema procesului umed de desulfurare a gazelor arse. Legendă: 1.pereche regeneratoare; 2. spălare cu apă pentru răcire și îndepărtare HCl și HF; 3. spălare SO_2; 4. spălare cu apă pentru recuperarea detergentului; 5. comprimare gaze arse; 6. coloană regenerare; 7. comprimare SO_2; 8. uscare SO_2; 9. purificare SO_2; 10 activare catalizator.

Este un procedeu umed în care SO_2 este îndepărtat la temperatură de 120 °C. SO_2 poate fi transformat în sulf elementar în instalații Claus, poate fi folosit în instalațiile de fabricare a acidului sulfuric sau poate fi folosit la fabricarea îngrășămintelor. Gradul de desulfurare atins este de 95-97%. Firma finlandeză ABB Fläkt a realizat o tehnologie de desulfurare a gazelor arse semiuscat, care a fost aplicat la centrala termo-electrică din Helsinki. În

Scanned with OKEN Scanner

fig. 100 se prezintă schema de flux a acestei instalații.

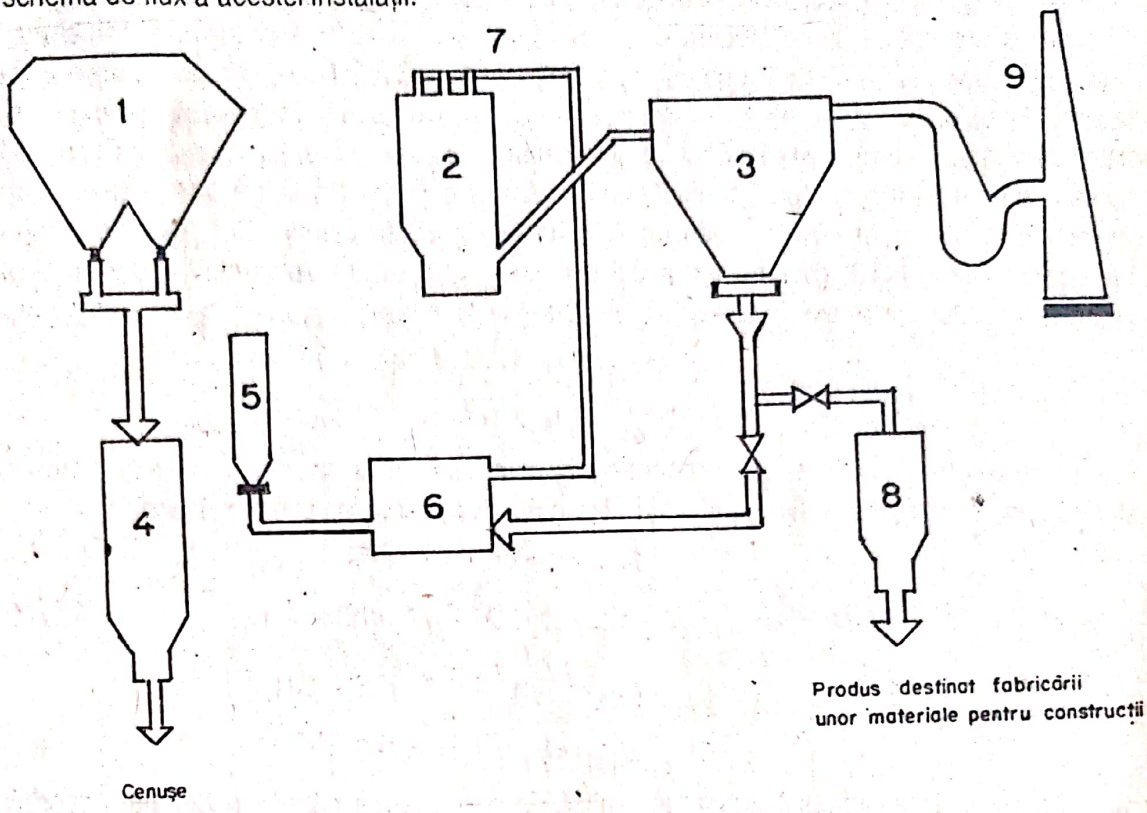


Fig. 100. Schema de flux pentru desulfurarea semiuscată a gazelor arse
Legendă: 1. Captator de cenușe; 2. Reactor pentru SO_2; 3. Filtru final; 4. Siloz pentru cenușe; 5. Siloz pentru CaO; 6. Prepararea amestecului cu CaO; 7. Duze de pulverizare; 8. Siloz pentru produs; 9. Coș de gaze arse.

Descrierea schemei: în reactorul (2) se pulverizează soluție de var stins $Ca(OH)_2$ menținând umiditatea gazelor în domeniul 40-50%. În reactor au loc următoarele reacții principale: $Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O$;

$CaSO_3 + 1/2\ O_2 \rightarrow CaSO_4$; $Ca(OH)_2 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + 2\ H_2O$; $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$.

Produsul rezultat în urma desulfurării poate fi folosit la prepararea diferitelor materiale de construcții și are următoarea compoziție: cenușe 10-30%; $CaSO_3$ 40-60%; $CaSO_4$ 3-20%; $CaCO_3$ 1-8%; $Ca(OH)_2$ 3-15%; $CaCl_2$ 0-8%; substanțe neutre 3-10%

- **desulfurarea gazelor de rafinărie și recuperarea sulfului** (instalații DGRS) proces de purificare a gazelor de rafinărie de hidrogen sulfurat prin absorbție cu amine și de conversie a hidrogenului sulfurat în sulf elementar

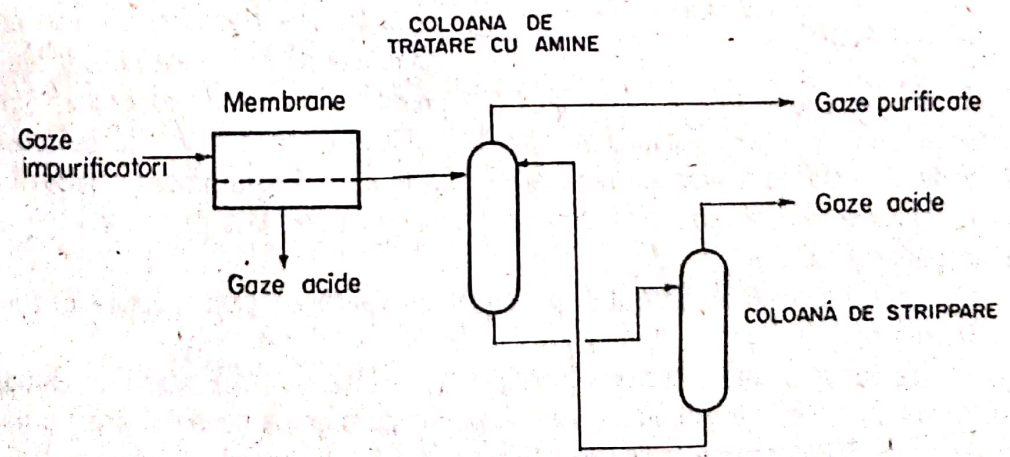


Fig. 101. Purificarea gazelor pe membrane și cu amine.

- desulfurarea cu amine (mono etanol amină, dietanol amină, diglicol amină) prin absorbție și chemosorbție (v. alcanol amine). Absorbția selectivă are loc la temperatura mediului ambiant (~ 38 °C) și desorbția la temperaturi mai ridicate. În cazul în care gazele conțin hidrogen sulfurat acesta poate fi extras cu MEA de concentrație

Scanned with OKEN Scanner

10-20%. În fig. 101 se prezintă schema de flux a instalației de desulfurare a gazelor prin absorbție cu amine. Purificarea gazelor se poate efectua și prin procese combinate de separare pe membrane si tratare cu amine [Fig. [101]. Datorită efectelor dăunătoare ale H_2S si oxizilor de sulf asupra organismelor vii, a pădurilor, culturilor, râurilor, lacurilor, construcțiilor și structurilor, prin ploile acide care se formează, se impun măsuri tot mai severe pentru limitarea emisiilor de compuși cu sulf. Noua tehnologie de tratare a gazelor după Soba Claus [Tail gas] asigură reducerea conținutului de H_2S sub 10 ppm vol. [132]. Analiza tripică a gazelor după desulfurarea cu amine, în % mol: azot 60-40; vapori de apă 40-20; dioxid de carbon 30-1; oxid de carbon 2-5; hidrogen 2-5; hidrogen sulfurat 1-0,2; dioxid de sulf 0,5-0,1; sulf <1; disulfură de carbon < 0,5; sulfură de carbonil < 0,5; Hidrogenul sulfurat este extras prin absorbție (până la 10 ppm):

$$H_2S + R_3N \rightleftharpoons R_3NH^+ + HS^-$$

$$CO_2 + R_3N + H_2O \rightleftharpoons R_3NH^+ + HCO_3^-$$

Pentru purificarea finală a gazelor, compușii cu sulf care nu se absorb în solvent (cum este cazul solventului sulfan) sunt transformați în hidrogen sulfurat prin reacții de hidroliză și hidrogenare:

$$COS + H_2O \rightleftharpoons H_2S + CO_2$$

$$CS_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_2S + CO_2$$

$$SO_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons H_2S + 2\,H_2O$$

$$S_n + n\,H_2 \rightleftharpoons n\,H_2S$$

Purificarea finală cu procesul Sulfen se realizează prin tratarea gazelor reziduale, absorbtia H_2S și eliminarea CO_2.

- **desulfurarea prin hidrogenare catalitică**, vezi hidrogenare.

desulfurarea Redox în fază lichidă se foloseste pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat din gazele naturale. în cazurile în care nu se justifică economic construirea unei instalații Claus, iar debușarea gazelor cu conținut de compuși cu sulf în atmosferă, nu este permisă. Există mai multe variante de desulfurare Redox în fază lichidă printre care: Procesul Stretford a cărei schemă de principiu este dată în fig. 102.

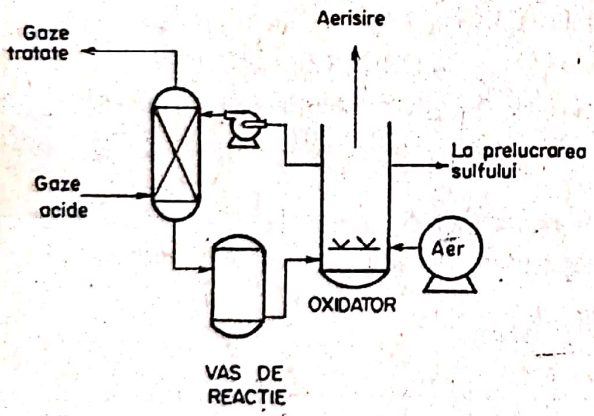


Fig. 102. Schema de principiu a procesului Stretford.

În procesele Redox gazul acid este contactat cu soluții care conțin ioni metalici sau alți componenți ce pot fi reduși. În cazul procesului Stretford solutia contine vanadiu pentavalent (V^{+5}) [29]. Vanadiul pentavalent (V^{+5}) este redus la V^{+4}, iar sulful este scos prin flotație în oxidator, unde V^{+4} este de asemenea regenerat, înapoi la V^{+5}. Există procese Redox în care se operează cu Fe^{+3}/Fe^{+2}. În cazurile în care gazele naturale conțin mai mult de 2-3% CO_2 tratarea directă cu lichid redox nu asigură îndepărtarea CO_2.

detergenți, compuși organici de sinteză cu proprietăți tensioactive. După structura lor chimică se deosebesc trei clase de detergenți:

a) anionici, care conțin o catenă hidrocarbonată de tip alifatic cu 12-18 atomi de carbon, sau o catena mixtă aril-alifatică cu 8-12 atomi de carbon, pe care este grefată o grupă sulfonică drept grupă polară (de ex. acizii sulfonici alifatici, $R\text{-}SO_3Na$, sulfați ai alcoolilor superiori $R\text{-}OSO_2Na$, alchil-aril-sulfonați, $R\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3Na$).

b) cationici, care conțin o catenă hidrocarbonată de tip alifatic, cu 12-18 atomi de carbon pe care este grefată o grupă cuaternară de amoniu ca grupă polară, de ex. săruri cuaternare de amoniu, alifatice $[R\text{–}NR'_3]^+X^-$, săruri cuaternare de amoniu eter-alifatice $[R\text{–}OCH_2\text{–}NR'_3]^+X^-$;

c) neionici, care conțin catene alifatice de mărimi variabile pe care sunt grefate ca grupe polare neionice grupări de tip etoxi și o grupare hidroxil. Sunt de tipul eterilor polietoxilați cu n=10-12, $R\text{–}O\text{–}(CH_2\text{–}CH_2\text{–}O)_n\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}OH$

Scanned with OKEN Scanner

detonație, efectul transmiterii cu viteză supersonică a undei de șoc generată de frontul unei reacții chimice exoterme extrem de rapide.

deuteriu, izotopul greu al hidrogenului ^2H masa at 2,0148 t_{top} (la 1 bar) -254,5 °C, t_f -249,5 °C. Atomul de deuteriu are un neutron în plus în nucleu față de atomul de hidrogen.

dezasfaltare, proces de extracție selectivă a asfaltenelor cu solvenți. O largă aplicabilitate o are procesul de dezasfaltare a reziduului de la distilarea în vacuum a păcurei, în vederea obținerii uleiurilor reziduale cât și pentru obținerea unor materii prime demetalizate - necesare fabricării cocsului de petrol cu conținut scăzut de cenușe și respectiv a unor materii prime pentru procese catalitice de conversie (cracare, hidrocracare etc). În fig. 103 este prezentată schema instalației de dezasfaltare cu propan a reziduurilor petroliere.

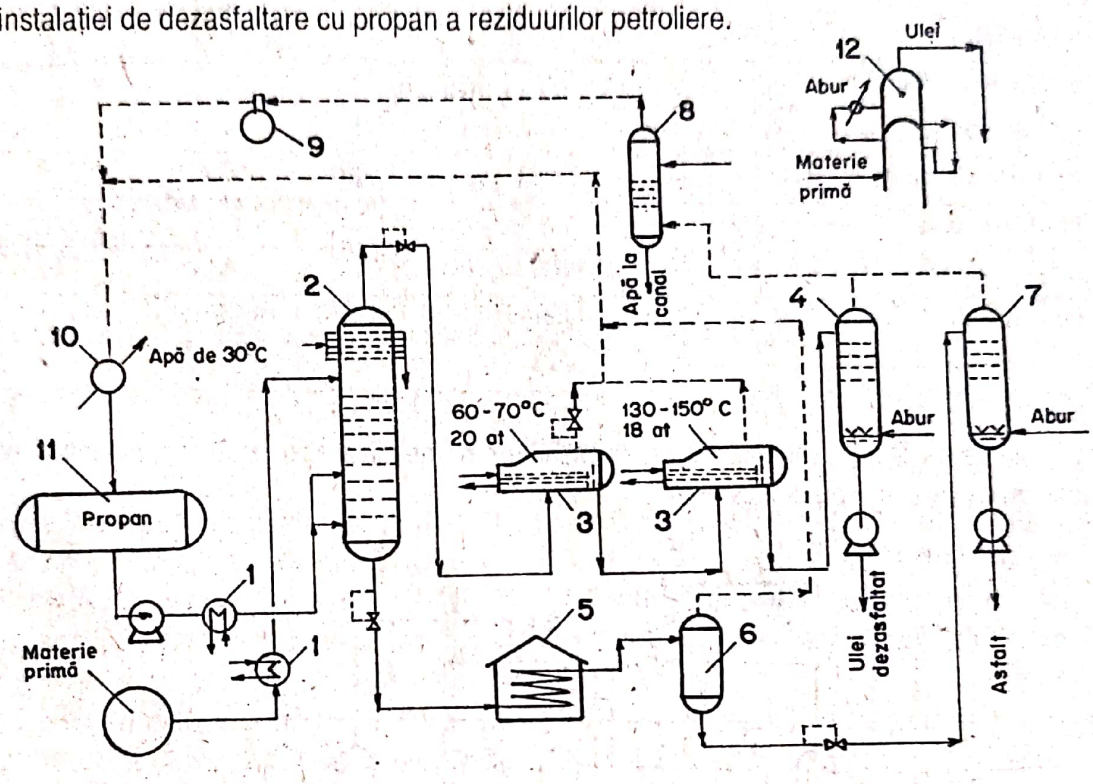


Fig. 103. Schema instalației de dezasfaltare cu propan a reziduurilor.

Materia primă după ce este încălzită, intră la partea superioară a coloanei de dezasfaltare în care întâlnește în contracurent propanul. Pe la partea superioară iese soluția de rafinat care intră în evaporatoarele de propan (3) în coloana de stripare ulei (4), după care uleiul dezasfaltat este dirijat la parc. De la baza coloanei de dezasfaltare, soluția de asfalt este trecută prin cuptor (5), coloana de evaporare (6), coloana de stripare(7) de la baza căreia asfaltul este dirijat la parcul de rezervoare. Majoritatea propanului din ambele faze se evaporă prin distilare, restul fiind eliminat prin stripare cu abur. Apoi propanul este condensat și refolosit. În funcție de calitatea materiei prime și a uleiului ce se obține, regimul de lucru al coloanei de dezafectare este de: temp. 75-90 °C, presiunea 3,7-4,4 MPa și rația de propan: materie primă (5-12) la 1. În tabelul 85 sunt date calitățile produselor și randamentele obținute la dezasfaltarea cu propan a diferitelor materii prime.

Tabelul 85. **Calitatea produselor și randamentele obținute la dezasfaltare cu propan.** [100]

Caracteristici	Proveniența sau natura țițeiului				
	Amestec de țiței Ticleni C, Boldești C	California	East Texas	Puțin rășinos foarte parafinos	Puțin rășinos, parafinos
Materia primă					
densitatea la 15 °C, g/cm³	0,9804	1,01	0,9646	0,908	0,915
vâscozitatea la 100 °C, cSt	237	1645	110	45	15,6
cifra de cocs, %	16,8	12,1	10,9	3,1	2,8
punctul de inflamabilitate, °C	300	316	302	-	-
constanta vâscozitate-densitate	0,891	-	0,882	0,82	0,846

Caracteristici	Proveniența sau natura țițeiului				
	Amestec de țiței Țicleni C, Boldești C	California	East Texas	Puțin rășinos foarte parafinos	Puțin rășinos, parafinos
Ulei dezasfaltat					
randamentul, %vol.	33,5	32,5	63,9	92,5	91,3
densitate la 15 °C, g/cm³	0,915	0,9254	0,9123	0,901	0,902
vâscozitatea la 100 °C, cSt	19	36	23	34	11
cifra de cocs, %	1,2	1,73	1,32	1,61	0,76
punctul de inflamabilitate, °C	288	285	-	-	
culoare Union	-	8	6	7	5
constanta vâscozitate-densitate	0,843	0,845	0,836	0,814	0,835
Asfalt (dezuleiat)					
randamentul, %vol.	66,5	67,2	36,1	7,5	8,7
densitatea 15 °C, g/cm³	1,0224	1,0445	1,0583	1,004	1,038
punctul de înmuiere, °C	60,5	72	74	50	62

În fig. 104 se dă schema instalației de dezasfaltare-demetalizare în regim super critic, folosind drept solvent amestecuri de propan - butan - pentan.

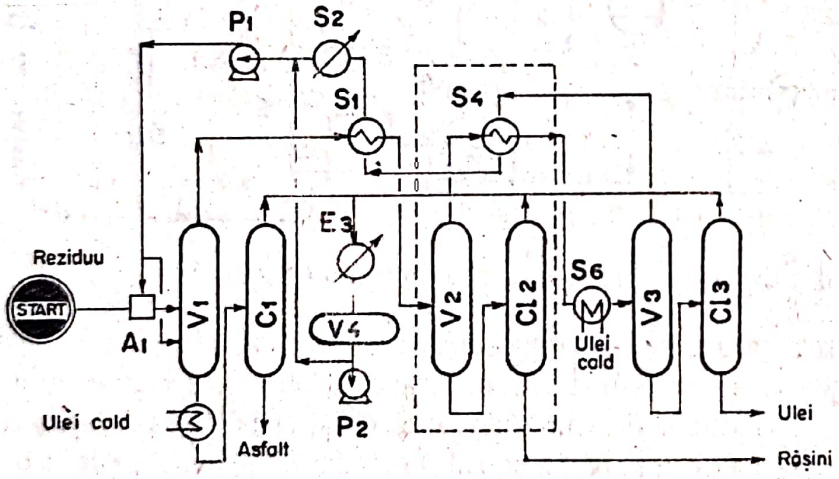


Fig. 104. Schema de flux a instalației de dezasfaltare-demetalizare (sub licență Kerr-Mc. Gee Corp).

Materia primă se amestecă cu solventul în amestecătorul A1 - se încălzește și se crește presiunea înainte de a intra în vasul separator de asfalt (V1). Solventul introdus la baza vasului V1 - dizolvă uleiul existent în asfalt și soluția de rafinat iese pe la vârful separatorului, iar asfaltul cu o mică cantitate de solvent iese pe la baza vasului și intră în striperul de solvent Cl1. Soluția de rafinat trece prin schimbătorul de căldură S-1 și intră în separatorul V-2 în care are loc separarea solventului și a uleiului, iar de la baza separatorului, rășinile cu puțin solvent intră în coloana de stripare T-2, după care rășinile sunt dirijate la rezervor. Soluția de rafinat de la vârful separatorului V-2 este încălzită în schimbătoarele de căldură S-4 și S-6 astfel încât solventul devine un fluid în condiții supercritice în care uleiul este insolubil. Pe la vârful separatorului V-3 iese solventul care cedează căldura în schimbătoarele de căldură S-4 și S-1, după care este răcit în schimbătorul S-2. Uleiul dezasfaltat din vasul separator V-3 este trecut în coloana de stripare Cl-2 pentru îndepărtarea urmelor de solvent. Solventul este răcit în schimbătorul E-3 și colectat în vasul de solvent V-4. Solventul (amestecul de hidrocarburi C_3-C_5) și condițiile de operare se aleg în funcție de calitatea uleiului ce se dorește a fi obținut în vederea prelucrării lui în continuare. În fig. 105 sunt date randamentele ce se pot obține prin dezasfaltarea cu diferiți solvenți. Trebuie menționat că prin creșterea randamentului de ulei dezasfaltat se înrăutățește calitatea uleiului.

Scanned with OKEN Scanner

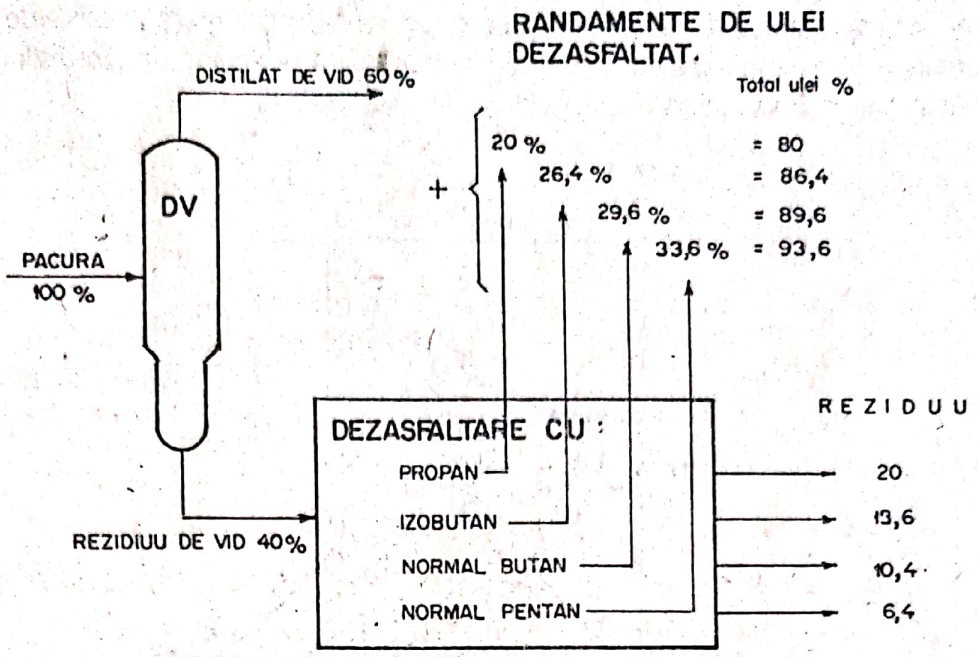


Fig. 105. Relația dintre solventul folosit la dezasfaltare și randamentele de ulei dezasfaltat.

Consumuri specifice la 1 mc. de materie primă: combustibil 71-75 kJ, energie electrică 12,5 kWh, abur de medie presiune 34 kg. Investiția : 6200 $/mc și zi (Baza de calcul - instalație cu capacitate de prelucrare - 1,4 mil.t/an Gulf Coast) [52].

dezemulsionare, operație de separare a celor două lichide care formează emulsia. În cazul extracției, țițeiul este însoțit de apa din zăcământ (între:1-90 % gr), care în majoritatea cazurilor este dispersată sub formă de picături fine formând emulsii stabile, ca urmare a prezentei emulgatorilor din țiței (asfaltene, naftene, rășini). Pentru dezemulsionare se folosesc: procese fizico-chimice, adăugare de electroliți, ridicarea temperaturii și decantarea, electroseparatoare, înainte de a se supune țițeiul la desalinizare.

dezuleiere, proces prin care se îndepărtează uleiul din gaciurile și petrolaturile rezultate ca produse secundare în procesele de deparafinare a uleiurilor cu solvenți. Dezuleierea se efectuează prin sudație și cu solvenți. Schema instalației de dezuleiere cu solvenți este similară cu cea a deparafinării (V.fig. 93), materia primă constituind-o gaciul și respectiv petrolatumul. Procedeele cele mai răspândite folosesc drept solvent amestecuri de metil-etil-cetonă-toluen. Materia primă se amestecă cu 2,5 până la 9 părți solvent. Temperatura de răcire variază între -15 și +15°C. Randamentul de parafină sau de cerezină depinde de conținutul de ulei, de gradul de dezuleiere. și variază între 15 și 65%.

Consumuri tipice de utilități pe m.c. de materie primă la dezuleiere

energie electrică	kWh	56,6;
abur	kg	171,2
combustibil	kJ	199000

Investiția specifică: 16350 ÷ 27000 dolari SUA/mc materie primă.

diagrame de stare, sunt diagramele în care se prezintă modificările de stare ale unui sistem în funcție de modificările parametrilor sistemului. Diagrame de stare ale sistemelor monocompnente, sunt diagrame în coordonate temperatură, presiune în care sunt reprezentate curbele de fierbere (vaporizare), de topire și de sublimare. In fig. 106 este prezentată o diagrama tipică de stare.

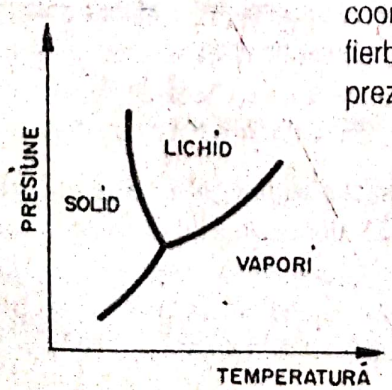


Fig. 106 Diagrama de stare.

Scanned with OKEN Scanner

diagrame termodinamice sunt diagrame în care sunt reprezentate grafic variațiile de stare ale unor substanțe (hidrocarburi, abur etc.) în stare de vapori saturați (umezi) ca și a celor supraîncălziți. În figura 107 este dată o diagramă de stare entropie-temperatură, pentru unele hidrocarburi.

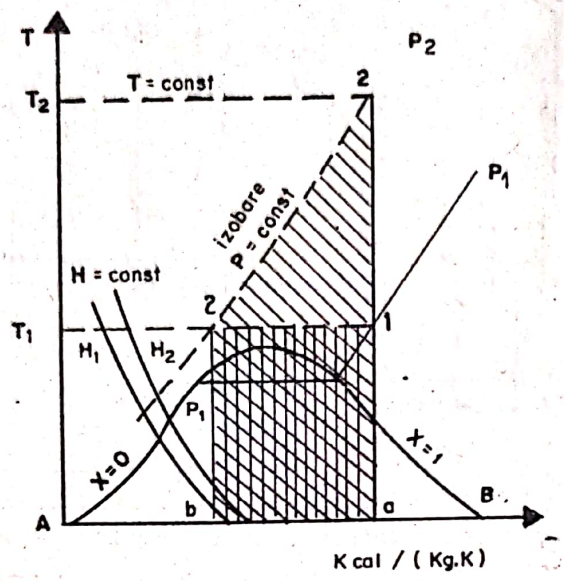


Fig. 107. Modelul unei diagrame de stare T-S.

dializă, Separarea coloizilor aflați într-o soluție de alte substanțe dizolvate (cristaloizi) prin membrane semipermeabile. Migrarea ionilor are loc sub acțiunea câmpului electrostatic creat de doi electrozi introduși în celule separate (Fig. 108).

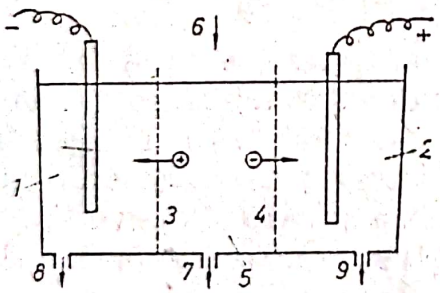


Fig. 108. Schema de principiu a instalației de dializă [115].
Legendă: 1-celulă catodică; 2-celulă anodică; 3-membrană semipermeabilă la cationi; 4-idem pentru anioni; 5-compartiment central; 6-apă brută; 7-apa tratata; 8-reziduu catodic; 9-idem anodic.

În cazul dializei apei trecerea ionilor prin membrane semipermeabile conduce la reducerea concentrației sărurilor în compartimentul central. Membranele sunt astfel fabricate încât să permită trecerea unui anumit fel de ioni corespunzător procesului de separare prin dializă.

diamant, modificație alotropică a carbonului, cristalizează în sistemul cubic. În rețeaua cristalină a diamantului, fiecare atom de carbon este înconjurat tetraedric, la distante egale, de alți patru atomi, aranjament care împiedică realizarea unei rețele compacte (Fig. 109). Legăturile covalente foarte puternice dintre atomii de carbon din reteaua diamantului explică duritatea foarte mare (10 în scara lui Mohs), punctul de topire ridicat (cca 3500 °C) și insolubilitatea lui în orice dizolvant.

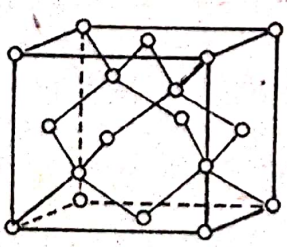


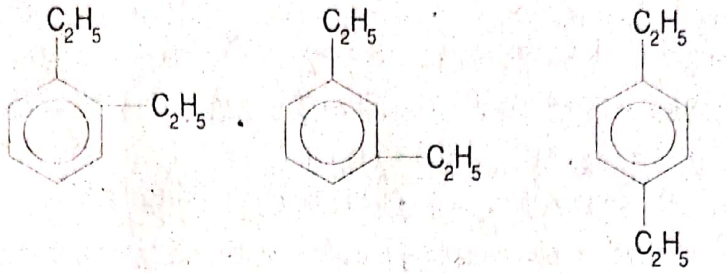
Fig. 109. Reteaua cristalină a diamantului.

În stare pură este o substanță incoloră, transparentă, cu indice de refracție mare (2,42), ceea ce explică jocul de lumini al diamantului. Uneori apare colorat, de ex. carbonados (negru), bort (cenușiu). Încălzit în oxigen la 800 °C, arde. Prin încălzire la temperaturi ridicate în absența aerului, trece în grafit.

diatomit, depuneri vulcanice în straturi lamelare de sist. d: 2000-2600 kg/mc, volumul mediu al porilor: $1 \cdot 10^{-3}$ m^3/kg; volumul maxim al porilor: $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ m^3/kg. Suprafață specifică: $100\text{-}150 \cdot 10^3$ m^2/kg.

Scanned with OKEN Scanner

dietil benzeni



orto-dietil benzen meta-dietil benzen para-dietil benzen

În tabelul 86 sunt date principalele proprietăți ale dietil-benzenilor.

Tabelul 86. **Principalele proprietăți ale dietil-benzenilor**[48].

	orto	meta	para
t_t °C	--31,24	--83,92	--42,85
t_f °C	183,423	181,102	183,752
d_4^{20}	0,87996	0,86394	0,86196
n_D^{20}	1,50346	1,49552	1,49483
μ Cm	$2,07 \cdot 10^{-30}$	$1,4 \cdot 10^{-30}$	$0,8 \cdot 10^{-30}$
σ_e la 25 °C N/m	0,02977	0,02863	0,02848
ΔH°_{vap} kJ/mol	50,65	50,23	50,23
ε	2,594	2,369	2,259

dietilen-glicol, $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, M=106,12, lichid fără culoare, hidroscopic, fără miros, cu gust dulceag; t_t = -7,8 °C; t_f = 245,8 °C; d_4^{20} = 1,1161; n_D^{20} = 1,4474; η = 35,7mPa.s; σ_e = 48,5 mN/m(25 °C), C_p° = 2,093 J/(g·K) (20 °C), conductibilitate termică 0,25 W/(m·k); ΔH_f° = -626,8 kJ/mol (25 °C); ΔH°_{ard} = -2374 kJ/mol (20 °C); ΔH°_{lop} = 13,46 kJ/mol; ΔH°_{vap} = 37,01 kJ/mol (20 °C). Este folosit ca solvent în procesele de extracție a hidrocarburilor aromatice. Se amestecă cu apa, alcooli inferiori, glicolii, anilina, fenolul, cloroformul, tetraclorura de carbon. CMA: în aer 10 mg/mc, în apa deversată în emisar 1 mg/l. Temperatura de inflamare 134 °C (în creuzet deschis) și 152°C în creuzet închis, temperatura de autoaprindere 379,5 °C, limitele de aprindere 133-203 °C, L_{ie} = 0,62 % vol; L_{se} = 6,8 % vol.

difuzie, proces de transfer de masă între fluide și prin porii unor solide (adsorbenți, catalizatori) în direcția în care concentrațiile diferă de cele corespunzătoare echilibrului chimic. Difuzia gazelor în aer are loc de la sine datorită mișcărilor haotice ale moleculelor (mișcare Browniană). Pentru metan, viteza de difuzie este de 0,196 cm^2/s, pentru acetilenă 0,194 cm^2/s (la 0 °C și 101325 Pa). Cu creșterea temperaturii vitezele de difuzie cresc. Conform primei legi a lui Fik, transferul de masă în procesul de difuzie este egal cu: $dm = -D\frac{dc}{dx}Sdt$, în care: dm - masa gazului care difuzează, S - suprafața prin care gazul difuzează, dt - timpul, $\frac{dc}{dx}$ - gradient de concentrație al gazului în direcția transferului de masă. Semnul minus indică deplasarea gazului în direcția reducerii concentrației. Coeficientul "D" se numește coeficient de difuzie și corespunde cu cantitatea de substanță care difuzează printr-un centimetru pătrat de suprafață, în unitatea de timp, la un gradient de cocentrație egal cu unitatea. Coeficientul de difuzie se exprimă în cm^2/s și este constant (nu depinde de timp, profunzimea difuziei substanței, respectiv a modificării concentrației. Cea de-a doua lege a lui Fik exprimă modificarea concentrației substanței difuzate în timp, cu modificarea ei în spațiu: $\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2}$; În cazul: c=0 la t=0 (pentru toate valorile lui x) ecuația se rezolvă sub următoarea formă: $c = c_0\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}dy\right)$. Relația dintre coeficientul de difuzie "D" și temperatură are forma: $D = A\, e^{-u/RT}$; în care: u - energia de activare a procesului de difuzie (are

valoarea a câtorva zecimi de kJ/mol). Viteza de difuzie la alte temperaturi și presiuni decât cele normale se poate determina cu relația: $D = D_0 \frac{P_0}{P}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$, cm^2/s.

diizopropil-eter, $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$, M = 102,7; t_t = -86,2 °C; t_f = 68,5 °C; d_4^{20} = 0,7241; n_D^{20} = 1,3679; t_{cr} = 228 °C; p_{cr} = 2,84 MPa; ΔH^0_f = 108,4 kJ/kg; ΔH_{vap} = 313,7 kJ/kg (la 20 °C); t_{int} = -28 °C; $t_{autoapr}$ = 443 °C; CMA = 250 mg/mc; L_{ie} = 1,4%; L_{se} = 2,1%vol. Se produce din propilenă și apă în prezența unui catalizator solid cu activitate ridicată. Reprezintă unul din eterii ce se folosesc la prepararea benzinelor premium având $\frac{COR + COM}{2}$ = 105 și presiunea de vapori Reid cuprinsă între 414-510 mm Hg.

dimerizare, reacție de unire a două molecule identice într-una, care se numește dimer. Prin dimerizarea fracției C_3-C_4 se obțin componenți cu cifră octanică ridicată folosiți la fabricarea benzinelor auto neetilate, cu $\frac{COR + COM}{2} = 96$. Reacția de dimerizare are loc în fază lichidă în prezența unui catalizator. (în procesul Dimersol sub licență IFP - catalizatorul conține nichel și un alchil - aluminiu, solubil în amestecul de reacție) la temperatura de 60 °C și la presiunea de cca 18 bar (pentru a menține reactanții lichizi). Reacția de dimerizare este exotermă. Conversia hidrocarburilor C_3-C_6 este de 90-97% și selectivitatea de 85-92%.

dimetil-butene (hexene), formate din izomeri dați în tabelul 87.

Tabelul 87. **Proprietățile izomerilor-dimetil-butenei.** [48]

	2,3 DMB 1 $(CH_3)_2CHC(CH_3)=CH_2$	2,3 DMB 2 $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	3,3 DMB 1 $H_2C=CH-C(CH_3)_3$
d_4^{20}	0,6781	0,7081	0,6531
t_t °C	-157,27	-74,28	-115,20
t_f °C	55,616	73,205	41,24
n_D^{20}	1,39022	1,41235	1,3762
t_{inf} °C	-28,9	-17,8	

dimetil-tereftalat, (DMT), M = 194,19; cristale fără culoare, t_t = 141-142 °C; $t_{sublimare}$ > 300 °C, d_4^{20} = 1,63; n_D^{25} = 1,575; vâscozitatea cinematică la 145 °C (în stare lichidă) 0,90 mm^2/s, presiunea de vapori 0,21 kPa (100 °C), 253 kPa (160 °C). ΔH^0_{for} = 738,5 J/mol, C^0_p = 1,546 J/(g,K) (30-141 °C). Solubil în apă 0,33% (80 °C), în metanol 0,86 % (25 °C).

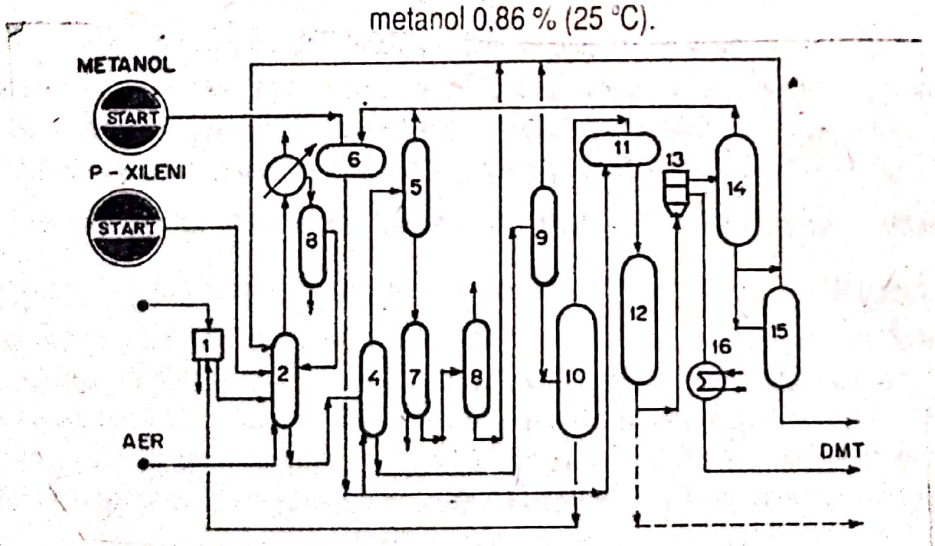


Fig. 110. Schema de flux a instalației de fabricare a dimetiltereftalatului sub licență Hüls AG.

DMT-ul se obține din para-xilen și metanol. În fig. 110 se prezintă schema de flux a instalației de producere DMT. Amestecul de p-xilen și esterul metilic al acidului para-toluic ($CH_3C_6H_4COOCH_3$) în prezența unui catalizator din metale grele, (stearat, acetat sau benzoat de cobalt [48]) se supun oxidării cu aer în oxidatoarele 1 și 2. Procesul

Scanned with OKEN Scanner

de oxidare are loc la 140-170 °C și la presiunea de 4-8 bar. După oxidare produsul este supus esterificării cu metanol, în fază de vapori (4) la 250 °C și 2,5 MPa. Produsele de reacție se supun distilării (5) separând pe la vârful coloanei metanolul care este recuperat în vasul de metanol (6). Esterul brut de la baza coloanei "4" este supus distilării în coloana (9) , separând pe la vârf esterul metilic al acidului p-toluic, care se recirculă la oxidator iar produsul de la baza coloanei (9) se supune redistilării în coloana (10), în care pe la vârf se separă DMT-ul, iar pe la bază reziduu. DMT-ul este cristalizat și se purifică de metanol (12), separându-se prin centrifugare (13). DMT obținut corespunde condițiilor de calitate pentru fibre poliesterice (cu t_{top} = ~140 °C). Filtratul este distilat (14), iar metanolul recuperat pe la vârful coloanei este trimis în vasul de metanol (6). Izomerii sunt purjați (15) din materialul recirculat. DMT-ul topit (16) poate alimenta direct instalația de policondensare sau se transportă în cisterne termoizolate la instalația de producere a fibrelor. Consumurile specifice de materii prime și utilități pentru producerea 1 kg de DMT: p-xilen 0,61 kg, combustibil 4,2 MegJ; metanol 0,36 kg. Energie electrică 0,5 kWh. Investiția specifică pe tona de DMT-an (FOB-port din Germania - bază de calcul instalație cu o capacitate de producție de 150000 tone/an): utilaje și proiectare 1065 mărci germane/to, an; lucrări de construcții 100 mărci germane/to,an; construcții 170 mărci germane/to, an; total 1335 DM/to, an [53].

dimorf, calitatea unei substanțe chimice sau a unor minerale de a cristaliza în două forme diferite.

dioxid, denumire folosită pentru oxidul unui element tetravalent cu formula generală: MO_2.

În tabelul 88 sunt date principalele proprietăți ale unor dioxizi.

Tabelul 88 **Principalele proprietăți și domenii de utilizare ale unor dioxizi. [48; 63; 118]**

Caracteristici	Dioxid de azot	Dioxid de carbon	Dioxid de sulf
Formulă moleculară	NO_2	CO_2	SO_2
Masă moleculară M	46,0055	44,0098	64,0648
Densitatea gazului la 0 °C și p-atm kg/mc	1,491	1,9768	2,2636 (relativă față de aer)
t_{top} °C	-11,2	-56,6	
t_s °C		-78,515	
t_{lc} °C	22,4		-10,5 (la pres. normală)
t_{cr} °C		31	157,3
p_{cr} MPa		7,39	7,88
v_{cr} l/kg		2,156	
vâscozitatea MPa·s		0,014	
ΔH°_{for} kJ/mol	34,2	-393,7	-296,9
ΔH_{vap} kJ/mol		5,3*	388,83 (la -10 °C)
ΔH_{top} kJ/mol		9,378 (la -56,6°C)	
S°_{298} J/(molK)	240,06	213,7	248,1
C°_{p} J/(molK)	34,2	37,15	39,8
μ C	0,87·10-30		
Sol. în apă % masă		0,17	13,34 (la 10 °C)
Domenii de utilizare	la fabricarea HNO_3	la fabricarea carbonatului de sodiu, acizilor carboxilici și ureei	la fabricarea acidului sulfuric, solvent pentru dearomatizarea petrolului
culoare	roșu-brun	fără culoare	fără culoare
punct triplu °C/kPa		-56,6 °C și 534,86	
CMA mg/mc max.**	9		10

Notă: * (la locurile de muncă) din soluție; **v. compuși poluanți

dipol, sistem poliatomic caracterizat prin prezența a două sarcini electrice, e^+ și e^-, egale ca mărime, dar de semn contrar, situate la o distanță oarecare una de alta (ex. molecula de HCl este un dipol).

disociere, descompunere reversibilă a particulelor substanțelor. Se deosebesc: disociere ionică, electrolitică sau

Scanned with OKEN Scanner

descompunerea electroliților cu formare de amestec de ioni solvatați din molecule sau cristale ca de exemplu:

$$CH_3COOH\ (sol) \rightleftharpoons H^+\ (sol) + CH_3COO^-\ (sol)$$

$$NaCl\ (cristale) \rightleftharpoons Na^+\ (topit) + Cl^-\ (topit)$$

- **disociere termică** - descompunere reversibilă, condiționată de mișcarea termică a particulelor, ca de exemplu:

$$CaCO_3\ (cristale) \rightleftharpoons CaO\ (cristale) + CO_2\ (gaz)$$

$$2\ HCl\ (gaz) \rightleftharpoons H_2\ (gaz) + I_2\ (gaz)$$

În plasmă disocierea termică are loc cu formarea de ioni pozitivi și electroni liberi din particule neutre. Foto disocierea are loc cu disocierea, ca urmare a iradierii, ca de exemplu:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ Cl^{\bullet}$$

Gradul de disociere depinde de temperatură.

dispers, sistem. Sistem eterogen, în care unul din componenți, se găsește în amestec cu alt component, în particule foarte fine.

disproporționare, proces prin care din două molecule de hidrocarburi alchil aromatice se obțin două noi molecule de hidrocarburi aromatice ca urmare a unei reacții de disproporționare, cum este cazul reacției de disproporționare a toluenului:

$$2\ C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

Efectul termic al reacției de disproporționare este de aprox. 0,65 kJ/mol iar energia de activare de 96 kJ/mol. În figura 111 este dată schema instalației de disproporționare a toluenului.Se folosesc catalizatori cu funcție acidă (oxid de aluminiu, alumosilicați, zeoliți, n-mordenit cu oxizi metalici).

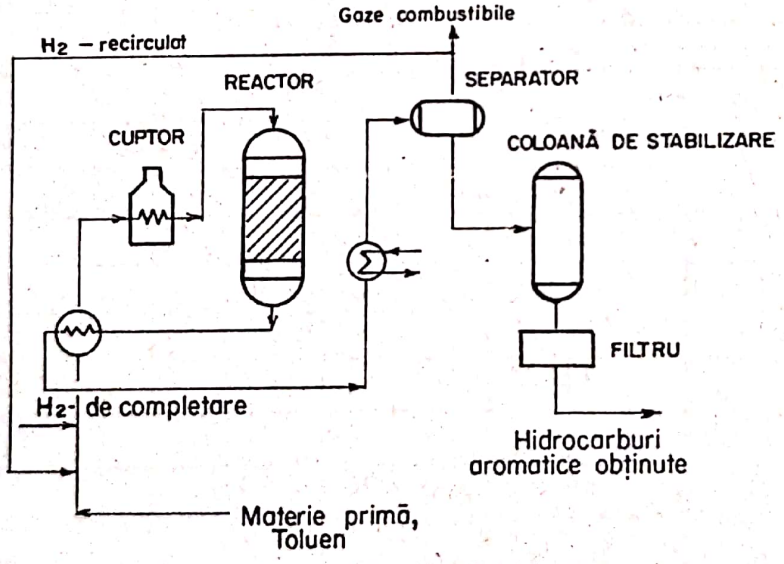


Fig. 111. Schema de flux a instalației de disproporționare.

În tabelul 89 sunt dați parametrii de operare și produsele obținute prin disproporționarea toluenului.

Tabelul 89. **Parametrii de operare și produse obținute prin disproporționarea toluenului.**

Condiții de operare, randamente	Procesul Tatorai	Procesul Xileni plus
catalizator	T-81 (n-mordenit cu oxizi metalici)	alumo-silicat
temperatura °C	300 - 530	425
presiunea bar	10 - 50	atm.
viteză volumară h^{-1}	0,5 - 1	
raport molar H_2: mat.primă	5 - 12	fără H_2
conv. toluenului la o singură trecere, %mol	~50	
randamente %gr		
benzen	41,25	40

Condiții de operare, randamente	Procesul Tatorai	Procesul Xileni plus
xileni	55,85	52
alchil aromatice C_9	1	4,8
hidrocarburi ușoare	1,9	1,5
cocs pe catalizator		1,7

Consumuri energetice pe tona de materie primă: energie electrică 70 kWh; abur: 1,6 tone; apă recirculată 2,6 mc (Δt=10 °C), combustibil 29,3 MJ.

distilare, proces de separare a componenților sau a unor grupuri de componenți, dintr-un amestec lichid, pe baza diferenței temperaturilor de fierbere. În figurile 112, 113 și 114 sunt date principalele procedee de distilare:

a) distilare diferențială (treptată)

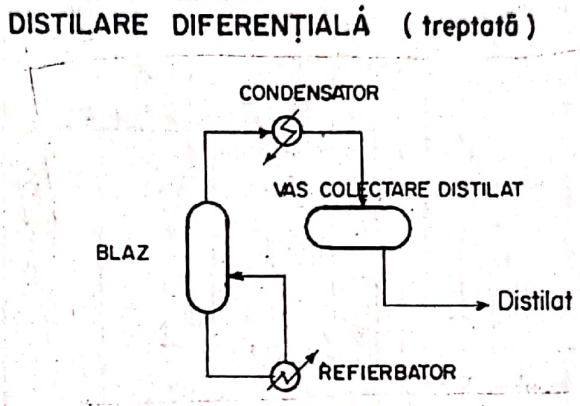


Fig. 112. Distilare diferențială (treptată)

b) vaporizare în echilibru, într-o treaptă

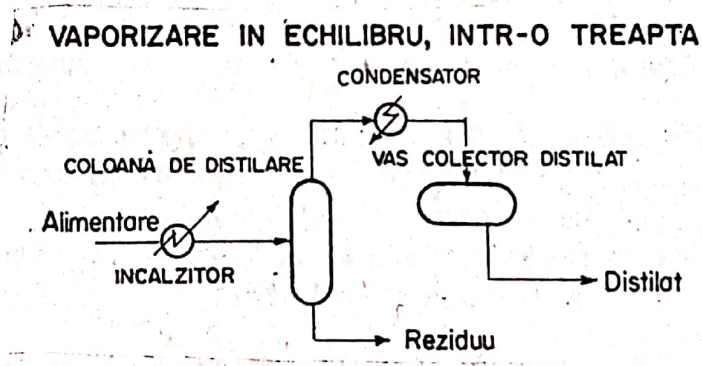


Fig. 113. Vaporizare în echilibru, într-o treaptă.

c) vaporizare în echilibru în două trepte

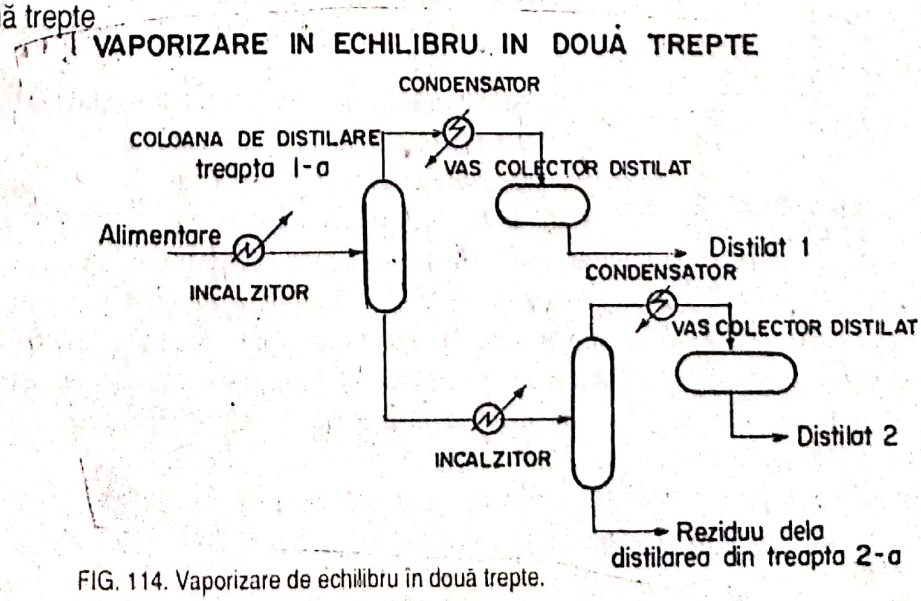


FIG. 114. Vaporizare de echilibru în două trepte.

Scanned with OKEN Scanner

• **distilare extractivă**, separare a unor amestecuri de substanțe având volatilități foarte apropiate (dificil de separat prin distilare) și când acestea formează un azeotrop (caz în care separarea prin distilare simplă devine imposibilă) prin adăugarea unei anumite substanțe, care nu formează azeotrop cu unul din constituenții amestecului, denumită substanță terță și care modifică condițiile generale de separare, făcând posibilă separarea. Distilarea extractivă are o largă aplicabilitate în procesele de prelucrare a hidrocarburilor (de exemplu pentru separarea parafinelor și olefinelor de butadienă și de hidrocarburile acetilenice din fracția C_4 se folosesc ca solvenți acetonitrilul, N-metil-pirolidonă sau dimetil-formamidă). În fig. 115 este dată schema instalației de separare a butenelor din fracția butan-butene, prin distilare extractivă.

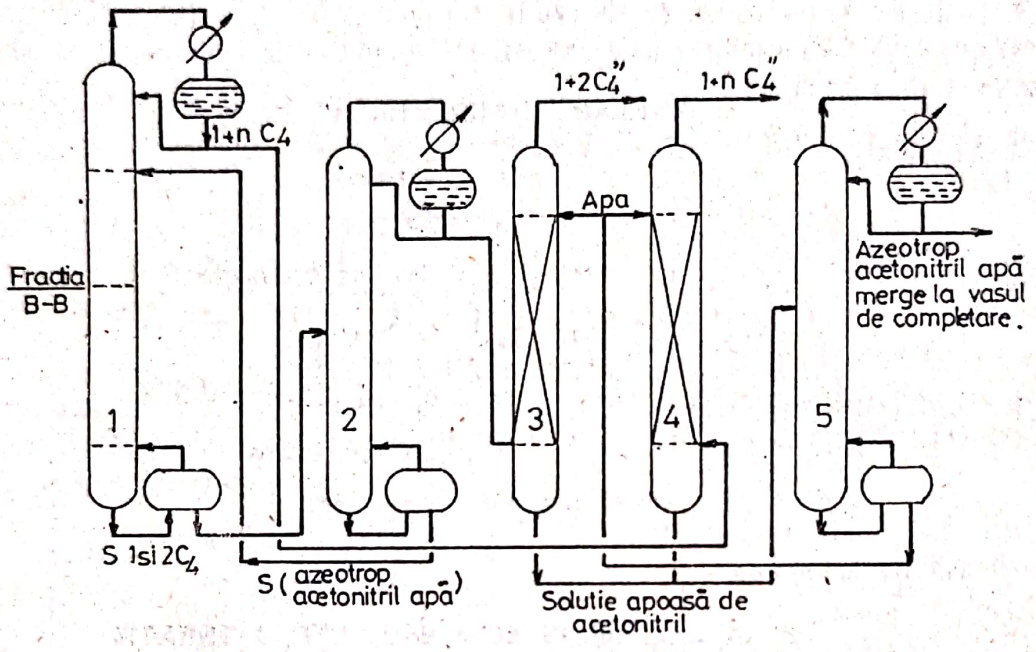
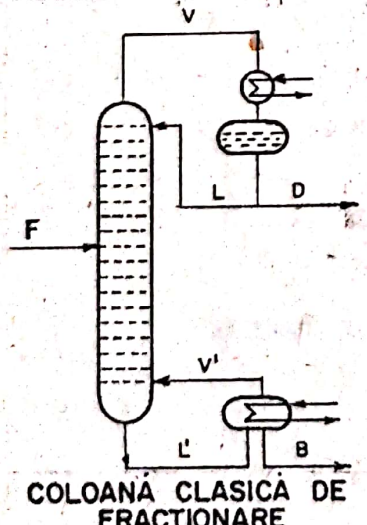


Fig. 115. Schema de principiu a instalației de separare a butenelor din fracția B-B prin distilare extractivă cu acetonitril.

• **distilare fracționată**, prin care se separă componenții unui amestec de substanțe lichide sau fracții îmbogățite în anumiți componenți, pe baza diferenței de volatilități a acestora, (în coloane de fracționare). În fig. 116 este prezentată o coloană de distilare fracționată, prevăzută cu sistemul de condensare a vaporilor la vârf și cu refluxul L, cât și cu sistemul de încălzire la bază.



COLOANĂ CLASICĂ DE FRACȚIONARE

Fig. 116. Coloană de distilare fracționată. Legendă: F-alimentarea, V-vaporii de la vârful coloanei, V'-vaporii din refierbătorul de la baza coloanei, L-lichidul care se introduce la vârful coloanei ca reflux, L'-lichidul de la baza coloanei care se introduce în refierbător, D-produsul distilat care se obține la vârful coloanei, B-produsul de la baza coloanei.

Distilarea fracționată constă dintr-o succesiune de evaporări și condensări de-a lungul unei coloane de distilare, în care o parte din lichidul rezultat prin condensarea vaporilor se recirculă ca reflux. Nivelul de separare a componenților din amstecuri prin distilare fracționată depinde de un număr foarte mare de variabile și anume: compoziția alimentării; concentrațiile produselor de la vârful coloanei și de la baza coloanei; volatilitățile dintre componenții ce urmează a fi separați; ratia de reflux; numărul de contacte (talere) și eficiența acestora; temperatura de alimentare; presiunea din sistem. Pentru realizarea unei separări bune la nivelul fiecărui taler trebuie să se facă bilanțul de materiale, bilanțul termic si echilibrul fazelor - vapori lichid. În acest fel se poate determina numărul teoretic de talere pentru un reflux dat. În manualul de inginerie sunt date metodele de calcul [33; 117; 120; 136].

• **distilare cu vapori**, proces de separare a unui component volatil dintr-un amestec de substanțe organice cu ajutorul vaporilor de apă. Aceștia măresc volatilitatea componentului mai ușor și-l face să distile la o temperatură

Scanned with OKEN Scanner

inferioară punctului său de fierbere normal.

• **distilare în vacuum**, proces de separare a componenților dintr-un amestec de substanțe lichide, efectuat la presiuni mai scăzute decât presiunea atmosferică. În astfel de condiții, temperaturile de fierbere ale componenților scad cu scăderea presiunii și distilarea se poate face la temperaturi inferioare temperaturilor normale de fierbere.

• **distilare moleculară**, procese de separare a unor componenți sau a unor fracțiuni utile dintr-un amestec de compuși, efectuată la presiuni foarte scăzute, de ordinul 10^{-6} - 10^{-8} mm Hg.

• **distilarea primară a țițeiului și distilarea în vacuum a reziduului (păcurii) "DAV"**. Prima instalație din fluxul de prelucrare a țițeiurilor desalinate este instalația de distilare atmosferică. În funcție de calitatea țițeiului ce se prelucrează, se alege schema care să asigure obținerea fracțiilor petroliere necesare, cu costuri de investiții și consumuri energetice minime. În cazul țițeiurilor stabilizate, cu un conținut de benzină de 8-10% vol de regulă se adopta schema cu o singură coloană, care necesită investiții minime cu consumuri energetice normale. În cazul în care se prelucrează țițeiuri cu conținut ridicat de hidrocarburi ușoare se recomandă schema cu coloană zero, pentru a reduce consumul de combustibil la cuptorul de încălzire a țițeiului. În cazurile în care se dorește să se obțină distilate, în detrimentul păcurii, se adoptă scheme combinate prin cuplarea instalațiilor de distilare atmosferică, distilare în vacuum și de desalinare. Schema de flux a unei instalații de acest tip este dată în figura 117.

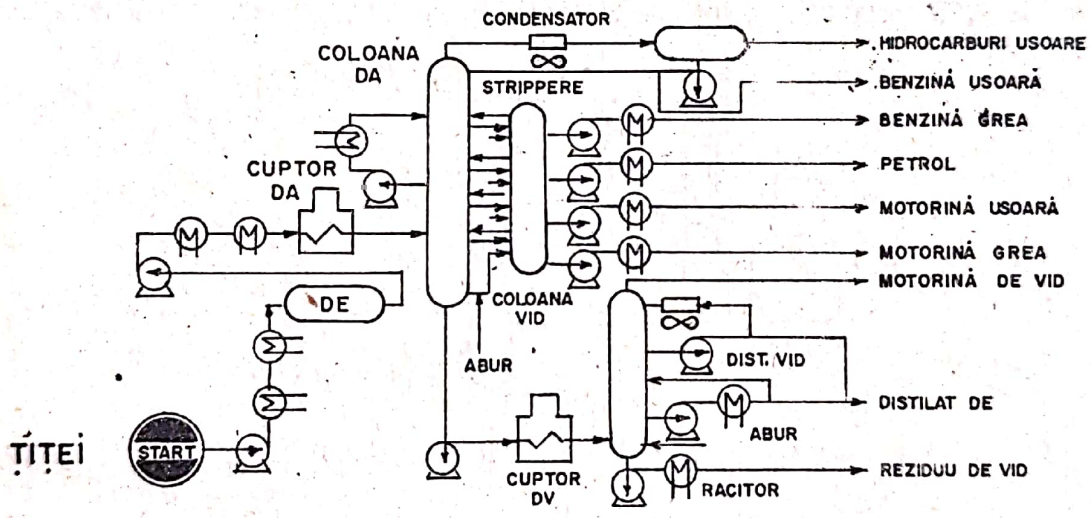


FIG. 117. Schema de principiu a instalației DAV

Țițeiul este încălzit la temperatura necesară desalinării (~ 120 °C) după care este încălzit prin schimbătoare de căldură (S) și cuptor (C1) la temperatura de 340-360 °C cu care intră în coloana de distilare atmosferică Cl1. La vârful coloanei se separă hidrocarburile ușoare și benzina ușoară. Fracțiile laterale (benzina grea, petrolul, motorina usoară și motorina grea) sunt stripate, după care fac schimb de căldură, de regulă cu țițeiul, sunt răcite și dirijate la rezervoarele de produse semifabricate. Păcura de la baza coloanei de distilare atmosferică este trecută prin cuptorul C.2., se încălzește la o temperatură de ~ 405 °C după care intră în coloana de distilare în vacuum, care lucrează la vârf la cca 15 mm Hg și cu o temperatură de cca 74 °C. În urma distilării atmosferice a țițeiului și distilării în vacuum a reziduului de distilație atmosferică se obțin de regulă următoarele produse distilate: benzină cu final de distilare de 156-185 °C; benzină grea cu final de distilare ~ 230 °C; petrol cu până la 25% distilate la 200 °C (în funcție de domeniul de utilizare) și cu final de distilare până la 275 °C; motorină ușoară cu min 50% distilat la 300 °C și cu final de distilare cuprins între 340-365 °C; motorină grea cu congelare max +5 °C, (cocs Conradson 0,1%; densitate ~ 0,865 g/cm^3; factor de caracterizare ~ 11,6); distilat de vid, materie primă pentru cracare catalitică cu final de distilare până la 560 °C, viscozitate ~ 4,5 °E/50 °C, cocs Conradson ~ 0,5%; factor de caracterizare ~ 12, sulf 0,2 - 0,4%, densitate ~ 0,880 g/cm^3. În cazurile în care păcura este supusă distilării în vacuum pentru producere de fracții de uleiuri se obțin următoarele fractii (prin prelucrarea țițeiului de Gura Ocniței)

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 90. **Caracteristicile fracțiilor de uleiuri distilate obținute din țiței de Gura Ocniței**

	fracția 1 (spindel)	fracția 2 (ulei ușor)	fracția 3 (ulei mediu)	fracția 4 (ulei greu)
densitate la 15 °C	~0,872	0,886	0,903	0,907
t_{vit} °C, g/cm³	195	214	234	247
vâsc. °E/t °C	21 - 2,2/50	~3/50	4,9 - 5,1/50	~4,4/70
vâsc. cSt/t °C	12,5 - 13,5/50	~21,8/50	37 - 38,5/50	~32,5/70

Reziduu de la distilarea în vacuum a păcurei are densități în jur de 1,0. Prin dezasfaltare se poate obține ulei rezidual cu vâscozitate de cca 2,85 °E/100 °C (~ 19 cSt/100 °C) respectiv 30 °E/50 °C, 230 cSt/50 °C. În tabelul 91 sunt date consumurile tipice de utilități pe mc de țiței prelucrat.

Tabelul 91. **Consumuri tipice de utilități la unele instalații DAV.**

Instalația	kgcc	Abur kg	Energie kWh	kJ/mc materie primă	Apă recirculată m.c.
dist. atmosferică	19,1		155,3		
dist. în vacuum	19,34		75,9		
DAV	12 - 13,5	68,47	0,6	20 - 30000	0,076

Investiția specifică: 4600 - 6500 dolari SUA/1 mc, zi materie primă. În fig. 118 este dată schema unui sistem de realizare a vacuumului.

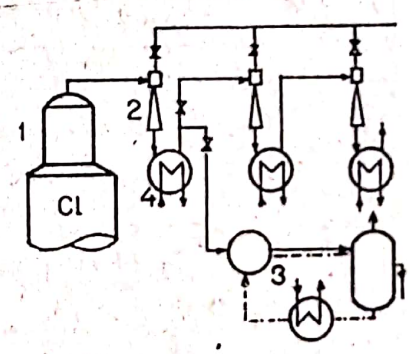


Fig. 118. Sistem de realizare a vacuumului cu ejectoare și cu pompă de vid.

distilat de vacuum, distilat greu obținut prin distilarea în vacuum a păcurei, la temperaturi de cca 400 °C, pentru a preveni descompunerile termice, la presiune de 10-20 torr. Distilatul de vacuum poate fi folosit ca materie primă în procesele de cracare catalitică, hidrocracare sau pentru producerea uleiurilor.
În tabelul 92 sunt date analizele tipice ale unor distilate de vacuum.

Tabelul 92. **Analizele tipice ale unor distilate de vacuum.**

d_4^{20}	0,900 - 0,915
t_{vit} °C	300 - 350
distil. la 370 °C %vol	2 - 5
distil. la 420 °C %vol	20 - 30
distil. la 500 °C %vol	95 - 97
final distilare °C	465 - 540
vâsc. cinematică la 100 °C cSt	6,5 - 7,5
t_{cong} °C	34 - 36
cocs conradson %	0,2 - 0,3
indice de refracție la 50 °C	1,4990 - 1,5
conținut de sulf %	0,17 - 2,14
factor de caracterizare	11,5 - 12,2

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 93 se prezintă date comparative privind valorificarea distilatului de vacuum prin procese de prelucrare termocatalitice (FCC; HC și hidrocracare ușoară HCU).

Tabelul 93. **Date comparative între diferite variante de valorificare a distilatului de vacuum.**

indicatori (costuri, randamente)	CC %	HC %	HC ușoara %
investiție totală	100	140	50
din inv. totală:			
- studii + inginerie	12	15	
- cazane + cuptoare	15	17	
- utilaje dinamice	8	12	
- aparataj electric inclusiv motoare	2	2	
- conducte	5	4	
- automatizări	2	2	
- construcții montaj + diverse	56	48	
% din cheltuielile de prelucrare pentru lucrări de întreținere	2	3 - 4	1.5
benzină COR 92-95, randament % vol	45 - 50		
nafta %, gr		28	3.7
comb. turboreactor sau diesel %, gr		41	36.7
materia primă pentru uleiuri %, gr		10	
GPL %vol.	15 - 25,3	6.4	2
motorină de reciclu %, gr	15 - 20		
reziduu %, gr	3 - 7	10 - 12	56 - 62
gaze combustibile %, gr	5 - 8	2	1
cocs pe cataizatori + pierderi %, gr	4 - 5	1	1

diterțiar nonil polisulfid, agent de sulfurizare pentru catalizatorii folosiți în instalațiile de hidrofinare. M = 414, $t_{descompunere}$ 160 °C, conținut de sulf 37% gr.

dizolvant - substanță capabilă să dizolve în ea alte substanțe solide, lichide sau gazoase, formând cu aceasta soluții omogene. În cazurile soluțiilor lichid - gaz sau lichid - solid, soluția rezultată este lichidă. În cazurile de dizolvare lichid - lichid, dizolvantul este folosit în majoritatea cazurilor în exces (exemplu: procesele de extracție, dezasfaltare, demetalizare).

dolomit, carbonat dublu de magneziu și calciu $MgCO_3CaCO_3$. Corp solid, alb, insolubil. Se folosește ca material refractar și se injectează în cuptoarele care ard combustibili sulfuroși pentru diminuarea efectelor corozive.

duritate, rezistență la zgâriere a unei substanțe. Se apreciază cu ajutorul scării de duritate stabilită de Mohs, după criteriul că fiecare substanță zgârie pe cele dinaintea ei și este zgâriată de cele care o urmează (v. Scara durităților)

duritatea apei (v. apă și dedurizarea apei)

Scanned with OKEN Scanner

echilibru, stare a sistemului în care parametrii nu se modifică în timp.

• **echilibru chimic,** echilibrul dinamic stabilit între două reacții care decurg simultan în direcții opuse (reacții reversibile). La echilibru chimic vitezele reacțiilor opuse sunt egale și nu se produce nici-o modificare a compoziției amestecului (dacă condițiile exterioare, temperatura și presiunea nu se schimbă). Factorii care pot influența poziția unui echilibru chimic sunt: temperatura, presiunea și concentrația. Cu ajutorul constantei de echilibru, care se obține prin aplicarea legii acțiunii maselor, la sistemul considerat, se pot determina concentrațiile tuturor componentelor sistemului în stare de echilibru, în condițiile date.

• **echilibru lichid - vapori,** echilibru de faze pentru sisteme ideale, este starea în care presiunea parțială a fiecărui component în fază de vapori și în fază lichidă sunt egale (conform relației Dalton. Raoult) și anume: $p_i = p \cdot y_i' = P_i x_i'$, în care: x_i' și y_i' - concentrațiile molare ale componentului aflat în echilibru, în lichid și respectiv în fază de vapori; P_i - presiunea vaporilor saturați din faza lichidă la temperatura lichidului. Pentru o anumită presiune și temperatură raportul dintre concentrația molară a unui component în fază de vapori (y_i) și în fază lichidă (x_i), în condițiile de echilibru - este egală cu raportul dintre presiunea vaporilor saturați din faza lichidă (P_i) și presiunea generală (p) și reprezintă constanta de echilibru (K_i) - a componentului respectiv: $y_i'/x_i' = P_i/p = K_i$. (V. constante de echilibru) Presiunea generală $p = \Sigma P_i x_i'$; $1/p = \Sigma y_i'/P$

• **echilibru termodinamic.** Starea unui sistem fizico-chimic,în care nu variază niciuna din mărimile lui de stare termodinamică. Echilibrul termodinamic implică simultan: echilibru mecanic, termic, de difuzie și chimic, al unui sistem. În condiții de presiune și temperatură constante starea sistemului în echilibru termodinamic se caracterizează prin valoarea minimă a energiei Gibbs, iar în condiții de temperatură și volum constante sistemul în echilibru termodinamic se caracterizează prin valoarea minimă a energiei Hemholtz.

echimolecular, amestec: Amestec de substanțe în care numărul de molecule cu care intervine fiecare dintre substanțe este același.

echivalent chimic, cantitate dintr-un element sau dintr-o substanță compusă care se poate combina cu 1 g de hidrogen sau cu 8 g de oxigen, sau care poate înlocui cantitatea menționată din aceste elemente în oricare dintre compușii lor. Pentru elemente, echivalentul chimic reprezintă raportul dintre masa atomică și valență.

echivalent electrochimic, canti... a dintr-un element eliberată în procesul electrolizei la unul dintre electrozi, prin trecerea unei cantități de electricitate egală cu un coulomb. Echivalentul electrochimic reprezintă raportul dintre echivalentul chimic al elementului respectiv (exprimat în g) și numărul lui Faraday (96.490 C). [69]

echivalent - gram, cantitate dintr-un element chimic sau dintr-o substanță compusă, numeric egală cu echivalentul chimic respectiv, măsurată în grame.

ecuația Antuan, pentru calculul presiunii vaporilor saturați (p) ai lichidului în funcție de temperatură: $\lg p = A - B/(t + C)$, în care: A, B și C - constante empirice, pentru determinarea cărora trebuie să se cunoască valoarea lui p la cel puțin trei temperaturi. [131]

ecuația Arrhenius, S.A. (1859-1927) relație între constanta de viteză a reacțiilor chimice și temperatură. $K = A \exp(-Ea/kT)$, în care: A - coeficient preexponențial (cu unități de măsură ca și K), E_a - energia de activare, de regulă având valori pozitive; T - temperatura absolută; k - constanta Boltzman. S-a adoptat ca, calculele să se efectueze la numărul de particule. "N_A" = $6{,}02 \cdot 10^{23}$ (constanta lui Avogadro) și E_a să se dea în kJ/mol; în aceste cazuri în ecuația Arrhenius "k" se înlocuiește cu constanta generală a gazelor R. Relația ln K/ funcție de 1/kT este o linie dreaptă, unghiul negativ a căruia determină energia de activare "E_a" și caracterizează relația pozitivă a temperaturii K. (graficul lui Arrhenius) [14; 48]

ecuația Beattie - Bridgeman: $pv^2 = RT\left[v - B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right)\left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) - A_0\left(1 - \frac{a}{v}\right)\right]$. [76]

Una din ecuațiile de stare a gazelor reale.

ecuația Benedict - Webb - Rubin: (BWR)

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{1}{V^2}\left(RTB_0 - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right) + \frac{1}{V^3}(RTb - a) + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{T^2V^3}\left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right).$$

Una din ecuațiile de stare a gazelor reale.

ecuația Bertlo: $\left[p + \frac{a'}{TV^2}\right](V - b) = RT$ una din ecuațiile de stare a gazelor reale, în care: p, V, T - presiunea,

Scanned with OKEN Scanner

volumul și temperatura gazelor reale; a' si b - constantele ecuației [76].

ecuația Bingam, ecuație de calcul a vâscozității pentru sistemele cu curgere plastică $P - \Theta = \eta \frac{du}{dx}$, în care: P=F/S, Θ - limita de curgere plastică; η- vâscozitatea plastică; du/dx - gradient de viteză. [76]

ecuația Boltzman, pentru termodinamică statică: $S = k \cdot \ln W$, în care: k - constanta Boltzman; S- entropia; W - probabilitatea. [76]

ecuația Carnot inversată: arată cantitatea teoretică de lucru mecanic ce trebuie cheltuită pentru a produce o anumită cantitate de frig. $L_c = Q_o (T - T_o)/T_o$; în care: L_c - cantitatea de lucru mecanic cheltuită; Q_c - cantitatea de frig produsă: T_o - temperatura la care este produs frigul; T - temperatura mediului ambiant. [30]

ecuația Clausius Clapeyron, stabilește relația dintre temperaturile modificărilor de echilibru și presiunea "p"pentru sistemele monocomponent (a substanțelor pure) prin transformarea de fază de ordinul 1 (topire, vaporizare, sublimare, transformări polimorfe). Are forma: $dp/dT = L/T\Delta V$; în care: ΔV- modificarea volumului în urma transformării de fază, L - căldura latentă. Cu ecuația Clausius - Clapeyron - se pot calcula căldurile latente. [112]

ecuația de stare, relație între parametrii: presiune, volum, temperatură și compoziție. Ecuația de stare a unui sistem omogen în condiții de echilibru, poate fi scrisă sub următoarea formă: f (p, V, T) = o.

ecuația de stare a gazului perfect (ecuația Clapeyron) $pV = nRT$, stabilește relația dintre volumul V, presiunea "p" și temperatura absolută T; n - numărul de moli ai gazului, R = 8,31431 J/(mol K) constanta gazelor; pentru 1 mol de gaz $p \cdot V = RT$; în care: V - volum molar. Ecuația de stare a gazului perfect se poate folosi pentru gazele reale la presiuni destul de reduse. Cu creșterea temperaturii, domeniul de presiune la care ecuația de stare a gazului perfect se poate folosi pentru gaze reale, crește. [118]

ecuația de stare pentru gazele reale $pV = n ZRT$; în care: Z - coeficient de neidentitate

ecuația Einstein, exprimă interacțiunea dintre masă și energie $E = m \cdot c^2$, în care: c - viteza luminii. [76]

ecuația izobarei reacției chimice, stabilește relația dintre constanta de echilibru a reacției chimice la presiune constantă K_p și temperatură (T, K). $\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$; în care: ΔH - efectul termic al reacției la presiune constantă; R - constanta universală a gazelor. [112]

ecuația Langmiur, ecuația izotermelor de adsorbție dedusă pe baza teoriei cinetice moleculare:

$\Theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{kc}{1 + kc'}$ în care: A_∞ - limita de adsorbție posibilă; A - nivelul de adsorbție; Θ - nivelul de ocupare a suprafetei adsorbantului; c - concentația de echilibru a adsorbantului (sau presiunea de echilibru p - pentru gaze) k - constanta de adsorbție. [76]

ecuația Martin: $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + d_M)^2}$

ecuația Peng - Robinson: $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)}$; $a(T) = a\alpha(Tr)$; $\alpha(Tr) = \left[1 + k\left(1 - \sqrt{Tr}\right)\right]^2$

k - este o funcție de factorul acentric "ω"; $k = 0,3746 + 1,5423\ \omega - 0,2699\ \omega^2$

ecuația Poisson este ecuația transformării adiabatice a unui gaz perfect și are forma: $pV^\gamma = const.$ în care: p, V și γ sunt: presiunea, volumul și exponentul adiabatic al gazului (C_p/C_v)

ecuația Redlich - Kwong: $p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} V(V + b)}$; în care: a și b - constante caracteristice.

ecuația Redlich - Kwong - Soave, caz în care funcția de temperatură are următoarea expresie:

$\alpha(Tr) = \left[1 + m(1 - Tr^{0.5})\right]^2$; $m = 0,480 + 1,574\ \omega - 0,176\ \omega^2$

ecuația Schmidt - Wenzel: $p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + ubV + \omega b^2}$

ecuația Stoks, ecuație pentru determinarea vitezei de sedimentare a particulelor (u). $u = \frac{2g(\rho - \rho_o)r^2}{9\eta}$; în care: ρ - densitatea particulelor; ρ_o - densitatea mediului; r - raza particulelor; g - acceleratia gravitației libere; η - vâscozitatea mediului

Scanned with OKEN Scanner

ecuația termodinamică, a reacției chimice, ca de exemplu: CO (gaz) + 1/2 O_2 (gaz) → CO_2 (gaz) + ΔH; în care în afară de formulele reactivilor se indică starea lor de agregare și se dă efectul termic.

ecuația Usdin - Mc. Auliffe: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+du)}$ una din ecuațiile de stare ale gazelor reale.

ecuația Van der Waals, ecuație de sare a gazului real: $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$; în care: "a" și "b" - constante care depind de natura gazului. În tabelul 94 sunt date unele constante pentru unele hidrocarburi; p, V și T - presiunea, volumul și temperatura gazului real.

Tabelul 94. **Constantele "a" și "b" din ecuația Van der Waals pentru unele hidrocarburi.**

Hidrocarbura	Interval de temperaturi °C		Coeficienți	
	de la	la	a	b
Metan	-161,58	- 118,1	48,776	62,800
	-118,1	- 82,1	50,903	58,660
Etan	- 88,63	- 29,88	73,282	111,248
	- 29,88	+32,27	74,730	108,640
Propan	- 42,06	+28,77	88,593	142,510
	+28,77	+96,81	91,084	138,070
n-Butan	- 0,5	+152,01	103,591	168,950
i-Butan	-11,72	+118,28	101,235	160,205

ecuație chimică. Reprezentarea unei reacții chimice, folosind simbolurile elementelor pentru a reprezenta atomii și moleculele care iau parte efectiv la reacție. În acest fel se arată redistribuirea diferiților atomi ai substanțelor care iau parte la reacție.

ecuații de stare, la trecerea unui sistem dintr-o stare de echilibru, au loc modificări ale mărimilor de stare ca urmare a dependenței dintre parametrii de stare care caracterizează starea de echilibru a sistemului. Matematic această dependență se exprimă printr-o relație de forma f (p, V, T) = 0.

ecuații Viriale, ecuații de stare pentru gaze reale de tipul: $p = \frac{RT}{V}\left[1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots\right]$; în care: B_2, B_3, ... se numesc coeficienți de virial. Primul coeficient de virial este egal cu 1 și în cazurile gazelor rarefiate ($V \to \infty$), și deasemenea în cazurile în care $B_2 = B_3 = \dots = 0$, ecuația de virial se rezumă la primul termen și se transformă în ecuația de stare a gazului ideal pV = RT.

ejectoare, utilaje pentru realizarea vacumului în sistemele tehnologice prevăzute a funcționa la presiuni sub presiunea atmosferică, sau pentru a inertiza sistemele înainte de pornirea instalațiilor (prin eliminarea aerului respectiv a hidrocarburilor și introducere de gaz inert). În funcție de presiunea ce se doreste să fie atinsă se prevăd unul sau mai multe ejectoare. În fig. 118 se prezintă schema de principiu a unui sistem de realizare a vacuumului. Cu 2 trepte de ejectoare presiunea absolută poate fi de 80-160 mm Hg, cu trei trepte 10-20 mm Hg, cu patru trepte 2.5-5 mm Hg, cu 5 trepte 1 mm Hg.

elastomeri, polimeri și copolimeri care supuși unor tensiuni (într-o anumită limită) își revin fără a rămâne cu deformații. Proprietățile unor elastomeri sunt date în tabelul 95.

Tabelul 95. **Propietățile elastomerilor termoplastici (SBS)**

Stiren bloc %	20	30	30	30	40
Vâscozitatea soluției 5,23% în toluen cSt:	19	9,1	11	30	6,6
Viteza de topire conf.ASTM D/1238 - condiția P 5 kg/190 °Cg/10 min	< 0,5	1,5	< 0,5	< 0,5	3
Duritate conf ASTM - D 2240(Shore A)	57	70	72	80	92
Densitate, g/cm³	0,93	0,94	0,94	0,94	0,96
Culoare	Albă				
Formă fizică	Calupuri				

(Unele calități de elastomeri pot fi livrate sub formă de pudră)

Scanned with OKEN Scanner

Elastomerii termoplastici de tipul SBS au proprietăți diferite în funcție de proporția moleculelor de stiren în copolimer așa cum se poate vedea din tabelul 95.

electricitate statică, electrizarea produsă prin frecarea dintre două corpuri. Hidrocarburile în timpul transportului prin conducte, amestecării, curgerii și pulverizării acumulează sarcini electrice pozitive (se electrizează). Pereții metalici (ai rezervoarelor, cisternelor, conductelor) cu care vin în contact fluidele în timpul pompărilor, amestecării, curgerii se încarcă cu sarcini electrice negative. Principala caracteristică privind gradul de electrizare a substanțelor o reprezintă rezistivitatea electrică specifică. Toate substanțele care au o rezistivitate electrică specifică de peste 1 ohm cm, sunt capabile să se electrizeze. Gazele petroliere lichefiate au o rezistivitate electrică specifică volumară > 10^{11} ohm cm (Produsele petroliere au rezistivități electrice care variază între 10^{11} - 10^{15} ohm cm). Acumularea sarcinilor electrice în timpul operațiilor dinamice are loc cu creșterea diferenței de potențial până în momentul în care tensiunea câmpului electric atinge valoarea critică, la care străpunge zona gazată. Tensiunea critică a câmpului la care se produce străpungerea este de cca. 30 kv/cm. (Conform legii lui Ohm tensiunea $V = I \cdot \rho$). La intensități de milionimi dintr-un amper tensiunea electricității statice la curgerea produselor petroliere poate ajunge la sute de mii de volți cm. Prezența gazelor sau a apei în produsele petroliere care se pompează poate amplifica efectul de generare a scânteii datorită electricității statice acumulate, de cca 50 ori. S-a demonstrat practic că descărcările încep de la potențiale de cca 350 v. În cazul în care la suprafața unui produs petrolier se acumulează o sarcină cu o densitate superficială de 3.10^{-9} coulumbi/cm^2 apar mici descărcări electrice de tip Corona (rezistivitatea dielectrică a aerului este de 31,5 kw/cm^2) În aceste condiții zona respectivă devine conductivă și o scânteie pornită din acest spațiu poate aprinde un amestec combustibil, dacă energia scânteii produse este superioară energiei minime de aprindere (în industria petrolieră cca 21% din numărul total al incendiilor s-au datorat scânteilor electrostatice. Incendiile și exploziile provocate de scâteile electrostatice au loc în cazurile în care: amestecul de gaze se află în limitele de explozie; energia scâteii este egală sau mai mare decât energia de aprindere a amestecului exploziv (0,4-0,5 wați). Protecția împotriva sarcinilor de electricitate statică se consideră satisfăcătoare, dacă se exclude posibilitatea producerii scâteilor - cu energie > 0,4 - 0,5 wați. În cazul prelucrării și manipulării G.P.L. a benzinelor și fracțiilor petroliere, pentru prevenirea exploziilor datorită electricității statice, sunt necesare măsuri pentru: excluderea posibilității de formare a scâteilor cu energia de 0,4 - 0,5 wați, prin punerea la pământ a conductelor și utilajelor, în vederea scurgerii sarcinilor electrice ce se formează; inertizarea mediilor de lucru în vederea evitării formării de amestecuri explozive; folosirrea aditivilor antistatici; eliminarea operațiilor de curgere a jetului de hidrocarburi în vase și cisterne (încărcarea se efectuează de la bază prin stratul de lichid); limitarea vitezei de curgere la < 1,2 m/s.

electrolit, substanță care dizolvată în apă (sau într-un solvent) disociază în ioni și lasă să treacă curentul electric prin soluție. Exemplu de electrolit este NaOH - care se folosește pentru distrugerea emulsiilor, ca urmare a reacțiilor: $CaCl_2 + 2\ NaOH = Ca(OH)_2$ precipitat + 2 NaCl; $Mg\ Cl_2 + 2\ NaOH + Mg\ (OH)_2$ precipitat + 2 NaCl

electroliză. Disocierea chimică a electroliților cu ajutorul unui curent electic care trece prin soluție (în care substanța este dizolvată sau topită).

~ **legile lui Faraday**. *1.* Cantitatea de electrolit disociată prin trecerea unui curent electric este proporțională cu cantitatea de electricitate ce străbate soluția. *2.* Greutatea substanțelor puse în libertate sau depuse, de cantități de electricitate egale este proporțională cu echivalenții lor chimici (Echivalent electrochimic).

electron. Particulă elementară cu sarcină electrică negativă egală cu $4{,}802.10^{-10}$ u.e.s. ($1{,}602 \cdot 10^{-19}$ coulombi) masa de repaus egală cu $9{,}109 \cdot 10^{-28}$ g (1/1837 din masa atomului de hidrogen) sarcina unității de masă energetică echivalentă $8{,}1872 \cdot 10^{14}$ g, raza egală cu $2{,}8179 \cdot 10^{-13}$ cm, spin 1/2. [48]

electroni de valență, electroni care aparțin ultimului strat electronic al atomilor (la elementele din grupele principale ale sistemului periodic) sau ultimelor două straturi electronice (la elementele din grupele secundare ale sistemului periodic). Prin intermediul lor, elementele interacționează formând combinații chimice (ionice, covalente etc.). [5]

electroni neparticipanți, electroni împerecheați care fac parte dintr-un orbital atomic complet, dar care nu participă la legăturile chimice. Fac parte din orbitali de tip "s" sau "p".

electroni *pi* (π), electroni caracteristici legăturilor chimice covalente multiple.

electroni *sigma* (σ), electroni specifici legăturii covalente simple. Apar sub forma unei perechei de electroni cu

Scanned with OKEN Scanner

spin opus, puși în comun de către doi atomi care se leagă covalent, și rezultă din interpătrunderea reciprocă a doi orbitali: s, p sau hibrizi, ocupați fiecare cu câte un electron. [5]

electropozitivitate, proprietate a elementelor de a ceda electroni și de a forma ioni pozitivi.

element chimic, substanță simplă care prin procedee chimice nu poate fi descompusă în alte substanțe.

element electronegativ, element, care are proprietate de a accepta electroni, formând ioni negativi, (exemplu: nemetale).

elemente electropozitive, elemente care au proprietatea de a ceda electroni, formând ioni pozitivi. (sunt metale).

electroosmoză. Trecerea unei substanțe dintr-o soluție printr-o membrană, sub influența unei diferențe de potențial electric între cele două părți separate de membrană. [116]

electrovalență (Legătură ionică), Legătura chimică rezultată prin deplasarea unui electron de la un atom la altul, cei doi atomi tinzând să-și completeze straturile electronice exterioare.

emulgatorii substanțe care stabilizează emulsiile datorită proprietăților active în jurul picăturilor de apă, care nu se mai separă. Au proprietăți de emulgatori substanțele asfaltice, rășinile, parafina din țiței, care formează învelișuri stabile în jurul picăturilor de apă.

emulsie, sistem dispers neomogen, format din două lichide nemisicibile, dintre care unul se află dispersat sub formă de picături fine în toată masa celuilalt. Separarea componentelor se efectuează fie prin adăugare de electroliți, prin ridicarea temperaturii și lăsarea în repaus sau prin centrifugare. Țițeiul cu apa formează emulsii de tip: apă în țiței (particule de 0,001 - 0,02 mm) și țiței în apă. Pentru distrugerea emulsiilor se folosesc metode: mecanice, fizice (vezi desalinare electrică), fizico-chimică (desalinare electrochimică). Pentru desemulsionarea chimică se folosesc desemulsionanți solubili în țiței și apă, care pătrund prin învelișul picăturilor de țiței si apă. Principalele tipuri de substanțe folosite la desemulsionarea țițeiurilor sunt: săruri de calciu a acizilor naftalici, acizi grași, acizi sulfonici, uleiurilor vegetale, etc.

energie, capacitatea materiei sau a radiațiilor de a produce lucru. Principalele surse de energie sunt: surse fosile constând din: țiței, gaze naturale, cărbuni, șisturi bituminoase, nisipuri bituminoase și surse neconvenționale, cum sunt: biomasa, energia solară, hidroenergia, energia eoliană, hidrogenul, energia nucleară (bazată pe reacții de fisiune ale nucleelor uraniului) energia termonucleară (bazată pe contopirea a două nuclee, respectiv fuziune nucleară). Țițeiul și gazele naturale contribuie cu 56% la consumul mondial de energie și la fabricarea a 85 % din produșii organici de sinteză. Există o relație strânsă între creșterea producției, a nivelului de trai și a consumului de energie. În fig. 119 se prezintă relațiile dintre producția globală, cererea de energie și cererea de țiței în perioada 1950 și 1990.

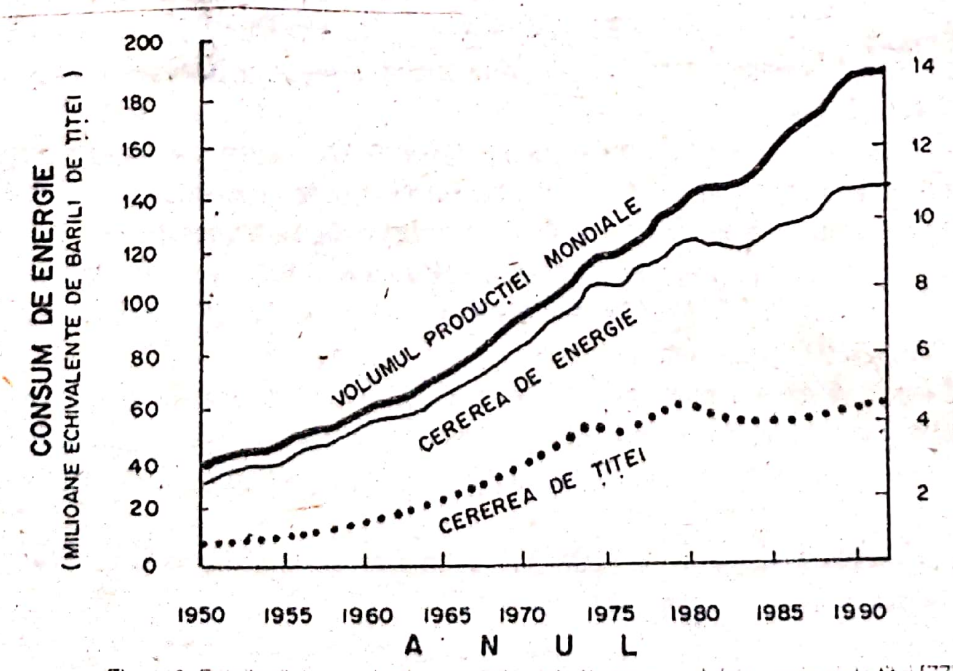


Fig. 119. Relația dintre producția mondială globală, consumul de energie și de țiței [77]

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 120 este dată ponderea diferitelor surse de energie, din consumul mondial la nivelul anilor 1980-2020 și în fig. 121, modificările care au survenit în acoperirea necesarului mondial de energie în perioada 1800-1980 și prognozate până în 2200. [97]

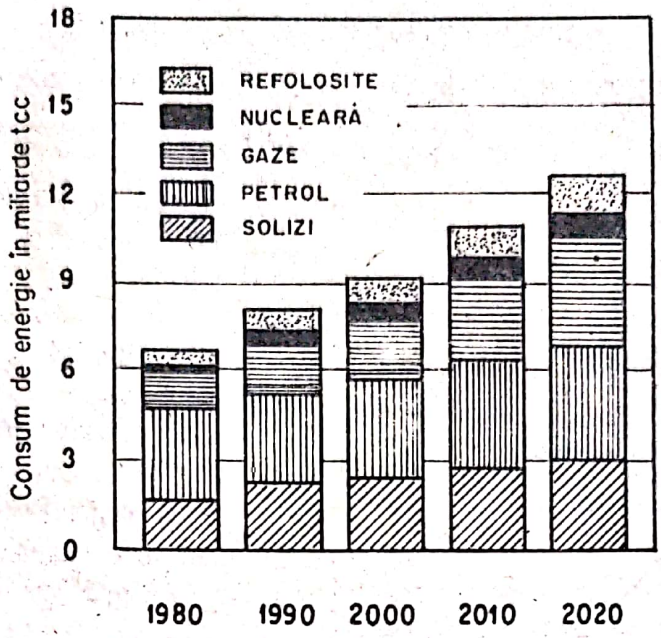


Fig. 120. Ponderea diferitelor surse de energie din cunsumul mondial, la nivelul anilor 1980-2020.

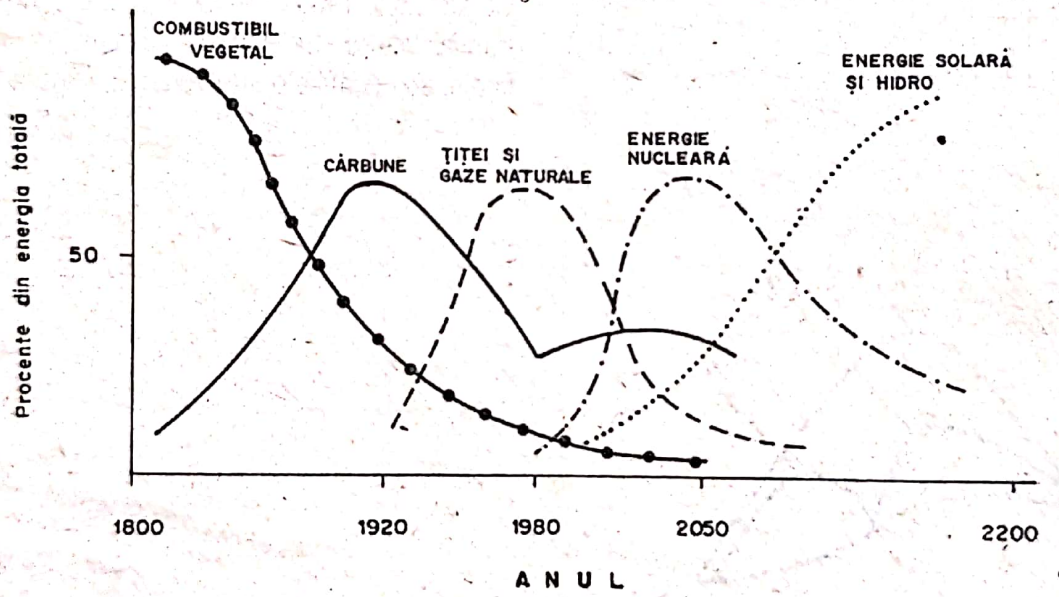


Fig. 121. Evolutia orientativă a consumului mondial a diferitelor surse de energie. [97]

Ponderea diferitelor surse de energie la nivel mondial din 1990 și prognozată pentru anul 2000 sunt date în tabelul nr. 96.

Tabelul 96. **Ponderea diferitelor surse de energie în balanța energetică mondială în %.**

Tipul de energie	Anul	
	1990	2000
Țiței	38	26
Cărbune	24	24
Gaze naturale	18	18
Energie nucleară	2	5
Surse neconventionale	18	26

energie de activare, Ea. 1). Este energia minimă necesară moleculei inițiale pentru a se transforma în complex activ. 2). Surplusul mediu de energie necesar moleculelor care iau parte la reacție, pentru a depăși bariera

Scanned with OKEN Scanner

potențială care separă stările inițiale și finale ale sistemului. Energia de activare poate fi calculată cu relatia: $E_a = \frac{2.303 \cdot RT_1T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{k_1}{k_2}$; în care: k_1 și k_2 sunt constantele de viteză de reacție la temperaturile absolute T_1 și respectiv T_2. În cazul reacțiilor reversibile: $k_1 \pm k_{-1} = w_1 f(x_i, K_i)$; în care: K_i - constanta de echilibru. Pentru reacțiile ireversibile de orice ordin: $k_{T_1} = \omega_1 f(x_1)$; $k_{T_2} = \omega_2 f(x_2)$; $E = R\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\omega_{T_1 x}}{\omega_{T_2 x}}$; în care: ω - viteza volumară. Energia de activare poate fi determinată pe baza datelor experimentale așa cum se prezintă în fig. 122.

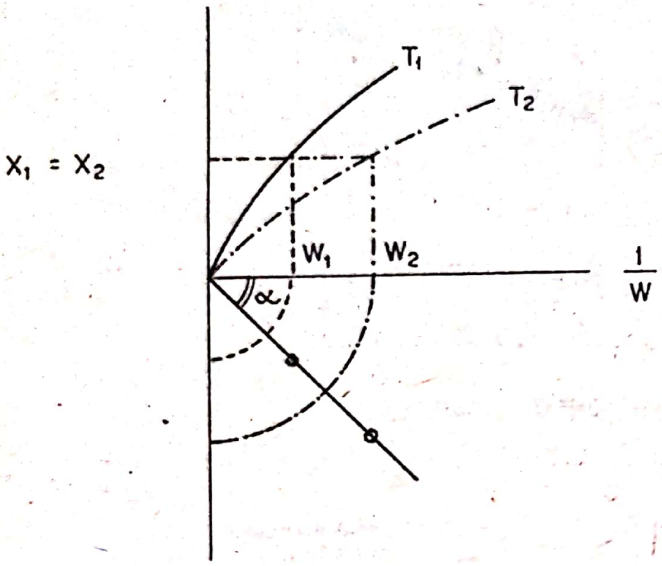


Fig. 122. Determinarea energiei de activare.

1. Se trasează grafic curbele de conversie pentru două temperaturi (T_1 și T_2)
2. Se alege o conversie care corespunde pentru ambele temperaturi ($X_1 = X_2$)
3. Energia de activare corespunde tangentei unghiului α.

Catalizatorii reduc necesarul de energie pentru transformarea moleculelor inițiale în moleculele finale, așa cum se poate vedea din figura 123.

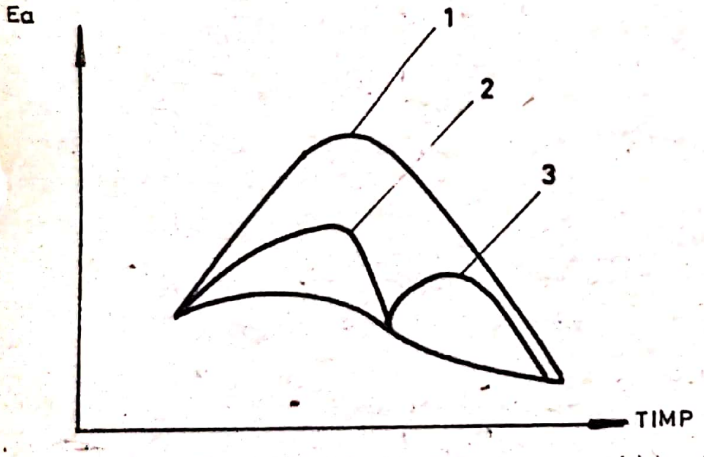


Fig. 123. Efectul catalizatorilor asupra energiei de activare necesare transformării unei molecule inițiale
Legendă: 1-Energia de activare a unei reacții necatalizate; 2-Energia de activare catalizată, cu formarea unui produs intermediar; 3-Energia de activare necesară în cazul folosirii unui stabilizator adecvat procesului.

În tabelul 97 sunt date energiile de activare ale unor reacții

Tabelul 97 **Energii de activare ale unor reacții.**

Energii de activare a unor reacții	kcal/mol	kJ/mol
Pentru cracarea normal parafinelor	55	230,27
Conversia n-parafinelor în alchil ciclohexani	45	188,41
Conversia n-parafinelor în izoparafine	40	167,47
Conversia n-parafinelor în alchilciclopentani	45	188,41
Pentru cracarea izoparafinelor	55	230,27
Pentru conversia izoparafainelor în n-parafine	40	167,47
Pentru conversia izoparafinelor în alchilcilohexani	45	188,41
Pentru conversia izoparafinelor în alchilciclopentani	45	188,41

Scanned with OKEN Scanner

Energii de activare a unor reacții	kcal/mol	kJ/mol
Conversia ciclohexanului în n-parafine	45	188,41
Conversia ciclohexanului în izoparafine	45	188,41
Conversia ciclohexanului în alchilciclopentani	40	167,47
Conversia ciclohexanului în alchil-benzeni	30	125,6
Conversia ciclopentanului în n-parafine	41,92	188,41
Conversia ciclopentanului în izoparafine	44,92	188,41
Conversia ciclopentanului în alchilciclohexani	40	167,47
Izomerizarea M.X. în O.X. și în P.X.	25	104,67
Disproportionare	17	71,47

energie de disociere, energia necesară la desfacerea unei legături. În tabelul 98 sunt date energiile de disociere a diverselor legături la unele hidrocarburi și compuși cu sulf.

Tabelul 98. **Energiile de disociere a diverselor legături la unele hidrocarburi și compuși cu sulf**

Legătura	Energia de disociere kcal/mol	kJ/mol
H-H	104,18	436,18
CH_3-H	102	427,05
CH_2-H	87	364,25
:CH-H	92	385,19
C_2H_5-H	97	406,12
C_4H_7-H	95	397,75
$(CH_3)_2$-CH-H	92	385,19
C_3H_5-H	94	393,56
$C_6H_5CH(CH_3)$-H	90	376,81
$(CH_3)_3CCH_2$-H	97	406,12
C_6H_5-H	102	427,05
$C_6H_5CH_2$-H	77,5	324,48
Alchil-benzeni superiori legătura C-H din lanțul lateral	74,77	313
CH_2:CH-H	121	506,6
:CH_2:CH	121	506,6
CH_2: CH_2	84,7	352,52
CH_3-C_2H_5	82	343,32
C_6H_5-C_2H_5	81,7	342,06
CH_3-C_3H_7	81	339,13
C_6H_5-C_3H_7	77,7	325,31
$(CH_3)_2$CH-CH$(CH_3)_2$	74,2	310,66
$(CH_3)_3$C-CH_3	75,2	314,85
$(CH_3)_3$C-C$(CH_3)_3$	60,4	252,88
CH_2:CHCH$_2$-CH_3	61,5	257,49
$C_6H_5CH_2$-CH_3	63	263,77
Legătura cea mai slabă în lanțul lateral la alți alchil-benzeni	60	251,2
$C_6H_5CH_2$-$CH_2C_6H_5$	47	196,78

Scanned with OKEN Scanner

energia de legătură

Legătura	Energia de disociere kcal/mol	kJ/mol
CAr-CAl(valoare medie)	79,5	332,85
CAr-CAr(valoare medie)	97,2	406,96
CH_2-CH_3	125	406,96
RCH=CHR'(valoare medie)	123	523,35
:CH=CH:	166	514,98
CH_3-SH	70	695
C_2H_5-SH	69	293,07
C_3H_7-SH	68	288,89
$(CH_3)_2CHCH$-SH	65	294,70
CH_3-SCH_3	73	272,14
C_2H_5-SCH_3	72	305,64
CH_3-SC_2H_5	71	301,45
C_2H_5-SC_2H_5	69	297,26
CH_3S-SCH_3	73	288,89
CH_3S-SC_2H_5 sau C_2H_5	70	305,64

energie de legătură - energia necesară pentru separarea nucleului în elementele care îl compun: protoni și neutroni.

energie de suprafață - energia necesară pentru formarea unității unei suprafețe noi. Energia de suprafață poate fi determinată din relația generală a energiei interne a sistemelor [63]

energie Hemholtz, A, funcție de stare a sistemului care se determină cu relația $A = U - TS$. Modificarea energiei Hemholtz, în condițiile în care V, T - constante. $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$

energie internă "U", funcție termodinamică de stare a sistemului, energia sa, o determină starea internă. Energia internă se compune în principal din energia cinetică a mișcării particulelor (atomi, molecule, ioni electroni) și energia interacțiunii dintre ele (internă și intermoleculară). Energia internă ca funcție de stare, rezultă din primul principiul termodinamic, corespunzător căruia diferența dintre căldura Q - care a fost transmisă sistemului și lucru W - realizat de sistem depinde numai de starea inițială și starea finală a sistemului și nu depinde de drumul parcurs, respectiv reprezintă modificarea funcției de stare "ΔU"; $Q - W = \Delta U = U_2 - U_1$ în care U_1 și U_2 - energia internă inițială și finală a sistemului. Această realție reprezintă legea conversării energiei în procesele termodinamice. Stabilirea energiei interne a unui sistem pentru condiții normale de funcționare și calculul energiei interne în condiții accidentale creează posibilitatea evaluării gradului de pericol al unui sistem, folosind următoarea relație termodinamică. $dU = T\,dS - P\,dv + \mu\,dN$; în care: T - temperatura în K, P - presiunea bar, μ - potențialul chimic sunt parametrii intensivi (independenți de cantitate) și U - energia internă în J; S - entropia în $k_{cal} \cdot K_{mol}^{-1} K^{-1}$; V - volumul, m^3 și N - cantitatea de substanță moli, sunt parametrii extensivi.

energie liberă de formare, funcție de starea care se determină cu relația: $F = H - TS$, în condițiile P,T = const;

Tabelul 99. **Energiile libere de formare a unor hidrocarburi, din elemente.**

hidrocarburi	energie liberă de formare	
	kcal/mol	kj/mol
metan	-12,1	-50,66
etan	-7,9	-33,07
etenă	16,3	68,24
acetilenă	50	209,34
propan	-5,6	-23,45
propenă	15	62,8

Scanned with OKEN Scanner

hidrocarburi	energie liberă de formare	
	kcal/mol	kj/mol
n-hexan	0.1	0.41868
ciclohexan	7.6	31,82
benzen	31	129.79
n-octan	4.1	17.17
etilbenzen	31,2	130.63
o-xilen	29.2	122.25
m-xilen	28.4	118.9
p-xilen	28,9	121

$\Delta F = \Delta H - T \setminus S$; ΔH - diferența de entalpie, T - temperatura K, ΔS - diferența de entropie. Energiile libere de formare a unor hidrocarburi din elemente, în stare gazoasă la 25 °C sunt date în tabelul 99.

energie nucleară, (energie atomică), energie degajată în procesele de transformare a nucleelor atomice. Sursa energiei nucleare o constitue energia internă a nucleului atomic ca urmare a interacțiunii și mișcării protonilor si neutronilor din interiorul nucleului.

energiile rețelei cristaline - energii necesare pentru desfacerea unui mol de cristal la 0K, în particule izolate (care au stat la baza formării cristalului). În tabelul 100 sunt date unele energii ale unor rețele cristaline [63].

Tabelul 100. **Energiile unor rețele cristaline.**

tipul cristalului	exemplu	energii ale rețelei cristaline	
		kcal/mol	kJ/mol
Ionic	NaCl	153	640,58
	Li F	216	904,35
Legături homopolare	Diamant	170	711,76
	SiC	299	1251,85
Metalice	Na	26	108,85
	Fe	94	393,56
Moleculare	Ar	1,8	7,54
	CH_4	2,4	10.05
Legături cu hidrogen	H_2O(apă)	12	50.24
	HF	7	29,31

energii, surse - energia electrică se produce pe diferite căi, din care cele mai importante sunt: țițeiul, gazele, cărbunele, nucleară, hidro și geotehnică. În condițiile reducerii resurselor de energie fosilă, pentru anul 2005 se prognozează creșterea ponderii energiei nucleare în diferite țări, așa cum rezultă din tabelul 101.

Tabelul 101. **Sursele de generare a energiei electrice - prognozate pentru anul 2005 în unele țări ale lumii, %***

Țara	Energie nucleară	Energie hidro și geo termică % **	Gaze	Țiței	Cărbune
Franța	77	11	3	2	7
Suedia	46	45	3	5	1
Elveția	43	54	1	1	1
Japonia	36	12	20	15	17
Germania	25	6	15	1	53
SUA	16	15	14	5	50
Anglia	11	3	33	11	42
Italia	0	20	26	24	30

* Datorită rotunjirilor (la unele țări) totalul procentelor nu dă 100%.

** Țările din OECD nu au proiecte pentru producere de energie hidro și geotermică până în anul 2005. OECD - (Organization for Economic Cooperation and Development)

Scanned with OKEN Scanner

energotehnologii - tehnologii optimizate cu metode exergetice de analiză.

entalpie, funcție de stare a sistemelor termodinamice: $H=U+pV$, în care: U-energie internă, p-presiunea; V-volumul; Modificarea entalpiei $\Delta H=\Delta U+p\Delta V$ este efectul termic al procesului la presiune constantă. Calculul entalpiei gazelor ideale se face cu relații de forma: $H'=H'_0+AT/100+B(T/100)^2+C(T/100)^3+D(100/T)+E$; [128] în care: H' este entalpia la temperatura T; H'_0 - entalpia de referință; ABCDE - constante date în tabele. Pentru gaze, starea de referință "zero" este cea corespunzătoare pentru 273,15 K și 760 mmHg. Entalpiile molare (specifice) a unor gaze sunt date în tabelul 102.

Tabelul 102. **Entalpiile molare ale unor gaze în kJ/kmol**

Temperatura, °C	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_6H_6
0	0,0	0,0	0,0	0,6	
100	2893,5	3680,5	5593,6	7868	8947,2
200	5815,5	7883,7	12439	17777	20708
300	8737,9	12.68	20469	29379	34968
400	11673	18070	29663	42663	51.16
500	14624	23986	39.81	57.07	68.92
600	17.59	30.41	50.79	73.06	88.09
700	20.59	37.29	62.55	89.81	108.31
800	23.61	44.72	74.99	107.39	129.5
900	26.68	52.5	88.01	125.69	151.48
1000	29.79	60.5	101.53	144.82	174.17

În tabelul 103 sunt date entalpiile produselor petroliere în stare de vapori.

Tabelul 103. **Entalpiile produselor petroliere în stare de vapori** . [109]

°C	Entalpiile produselor petroliere în stare de vapori având ρ^{15}_{15} de la 0,65 la 1,00 în kJ/kg							
	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
50	476,0	464,2	452,5	440,7	428,9	417,3	405,5	393,8
60	493,3	481,4	469,3	457,3	445,2	433,3	421,3	409,3
70	511,1	498,9	486,6	474,3	461,8	449,7	437,5	425,0
80	529,3	516,8	504,2	491,7	479,0	466,4	453,9	441,7
90	547,9	535,1	522,3	509,5	496,6	484,0	471,0	458,0
100	566,9	553,8	540,6	527,5	514,1	501,2	488,2	475,2
110	586,2	572,8	559,4	546,0	532,6	519,2	505,8	492,4
120	606,0	592,4	578,6	564,9	551,0	537,6	523,8	510,8
130	626,1	612,2	598,1	584,1	570,0	556,0	542,2	528,0
140	646,7	632,4	618,1	603,7	589,3	575,3	560,6	546,4
150	667,6	653,0	638,4	623,8	609,0	594,5	579,9	565,2
160	688.9	674,0	659,0	644,1	629,1	614,2	599,1	584,5
170	710,6	595,4	680,1	664,9	649,5	634,3	618,8	603,7
180	732,7	717,2	701,5	685,9	670,3	654,8	639,3	623,4
190	755,2	739,4	723,4	707,4	691,4	675,6	659,8	643,0
200	778,1	761,9	745,6	729,3	712,9	698,8	680,4	664,5
210	801,4	784,9	768,2	751,5	734,8	718,4	701,7	685,0
220	825,1	808,2	791,1	774,2	757,1	740,4	723,1	706,7
230	849,2	831,9	814,5	797,1	779,6	762,5	744,8	726,8
240	873,6	856,0	838,2	829,5	802,7	785,2	767,4	749,9

Scanned with OKEN Scanner

°C	Entalpiile produselor petroliere în stare de vapori având ρ^{15}_{15} de la 0,65 la 1,00 în kJ/kg							
	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
250	898.4	880.4	862.3	844,3	826,1	808,1	790,1	772,1
260	923.7	905.3	886,8	868,3	850,2	831,5	813,1	794,7
270	949.4	930.5	911.6	892,8	873,9	855,2	836,1	817,7
280	975.4	956.2	936,9	917,7	896,4	879,3	850,0	840,7
290	1001.8	982.2	962,5	943,0	923,2	903,7	884,0	864,6
300	1028.6	1008.6	988.5	968,5	948,4	928,5	908,5	888,4
310	1055.8	1035.4	1014,9	994,5	974,0	953,7	933,2	912,7
320	1084.1	1063.2	1041,7	1021,5	1000,5	979,8	958,1	938.3
330	1111.1	1092.3	1068,8	1047,6	1026,4	1005,1	983,8	962,5
340	1139.8	1118,2	1096.3	1074,7	1052,9	1031,1	1009	988,7
350	1168,5	1146,5	1124,2	1102,2	1079,9	1058,0	1035,8	1014,9
360	1197.7	1175,2	1152,5	1120,1	1107,4	1085,0	1062,4	1039,8
370	1227.3	1204,4	1181,2	1135,2	1135,2	1112,3	1089,2	1066,3
380	1257.2	1233,9	1210,2	1186,9	1163,3	1140,0	1116,5	1093,1
390	1287,6	1263,7	1239.7	1215,9	1191,9	1168,1	1144,1	1120,2
400	1318.3	1294,0	1269,5	1245,2	1220,8	1196,5	1173,0	1147,8
410	1349,4	1324,7	1299.7	1275,0	1250,0	1225,3	1200,4	1175,6
420	1381,8	1356,6	1331.0	1305,4	1280,4	1255,2	1229,8	1204,5
430	1412,8	1318,2	1461,2	1335,6	1309,6	1284,0	1258,1	1232,4
440	1445.2	1419,0	1392,5	1366,4	1340,0	1313,9	1287,5	1261,3
450	1477,9	1451,2	1424.2	1397,6	1370.7	1344,1	1317,3	1290,5
460	1510.9	1483,8	1456.3	1429.2	1401,8	1372,9	1345,6	1318,5
470	1544.4	1516,8	1488.7	1461,2	1433,3	1405,7	1377,4	1350,1
480	1578.3	1550,1	1521.6	1493,5	1465,1	1437,0	1408,7	1380,4
490	1612.6	1583.9	1554,9	1526,5	1496,8	1468,8	1439,8	1411,1
500	1647.2	1618.0	1588,5	1559,4	1529,9	1500.8	1471,4	1412,1
510	1682.3	1652.6	1622,4	1592,8	1567,5	1533,2	1503,3	1473,5
520	1717.7	1687,5	1656,7	1626,7	1595,7	1566,0	1535.6	1505,2
530	1753,5	1722,8	1691.6	1660,9	1629,1	1599.1	1568,1	1537,3
540	1782,1	1753,9	1722.5	1695.5	1663.9	1632,6	1592,7	1569,7
550	1826.4	1794.5	1762,2	1730,4	1698,3	1666,5	1637,8	1602,5

Entalpia specifică a unui lichid se poate calcula prin integrarea capacităților calorice specifice $h = \int_0^t cdt$

Efectul presiunii asupra entalpiei hidrocarburilor gazoase și lichide se calculează cu relația: [37]

$\frac{\tilde{H}' - \tilde{H}}{RT_{cr}} = \left[\frac{\tilde{H}' - \tilde{H}}{RT_{cr}}\right]^{(o)} + \omega\left[\frac{\tilde{H}' - \tilde{H}}{RT_{cr}}\right]^{(1)}$; în care: $\left[\frac{\tilde{H}' - \tilde{H}}{RT_{cr}}\right]$ este efectul presiunii asupra entalpiei; $\left[\frac{\tilde{H}' - \tilde{H}}{RT_{cr}}\right]^{(o)}$ - efectul presiunii asupra entalpiei pentru un fluid simplu; $\omega\left[\frac{\tilde{H}' - \tilde{H}}{RT_{cr}}\right]^{(1)}$ - corecția pentru acentricitatea moleculară: T_{cr} - temperatura critică absolută; R-constanta gazelor. Calculul entalpiei la presiunea p se face cu relația:

$H = H' - \frac{RT_{cr}}{M}\left(\frac{\tilde{H}' - \tilde{H}}{RT_{cr}}\right)$; în care: $\tilde{H}$-entalpia molară; $\tilde{H}'$-entalpia hidrocarburii considerată gaz ideal. Pentru amestecuri de hidrocarburi de compoziție cunoscută entalpiile se calculează ca o medie ponderată în greutate sau molar. [128]

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 104 sunt date entalpiile produselor petroliere în fază lichidă.

Tabelul 104. **Entalpiile produselor petroliere în fază lichidă pentru intervalul de temperaturi 0-550°C în kJ/kg.** [109]

Temp. °C	Entalpiile pentru produsele petroliere în fază lichidă cu ρ^{15}_{15}, în kJ/kg							
	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,0
4	8,4	8,1	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8
8	16,9	16,2	15,7	15,2	14,7	14,4	14,0	13,6
12	25,4	24,5	23,7	22,9	22,2	21,3	20,8	20,5
16	34,0	32,8	31,7	30,7	29,8	28,9	28,1	27,4
20	38,4	37,9	35,7	34,6	33,6	32,6	31,7	30,9
24	51,5	49,6	47,9	46,4	45,0	43,7	42,5	41,5
28	60,3	58,0	56,1	54,3	52,9	51,2	49,8	48,6
32	69,1	66,7	64,4	62,3	60,5	58,7	57,2	55,7
36	78,1	75,2	72,7	70,4	68,3	66,4	64,6	62,9
40	87,1	83,9	81,1	78,5	76,2	74,0	72,0	70,2
44	96,2	92,7	89,5	86,7	84,1	81,7	79,6	77,5
48	105,3	101,5	98,0	94,9	92,1	89,5	87,5	81,9
52	114,5	110,4	106,6	103,2	100,2	97,3	94,7	92,3
56	123,8	119,3	115,3	111,6	108,3	105,2	102,4	99,8
60	133,1	128,3	124,0	120,0	116,4	113,2	110,1	107,3
64	142,5	137,4	132,7	128,5	124,6	121,2	117,9	114,9
68	152,0	146,5	141,6	137,0	133,0	129,3	125,8	122,6
72	161,6	155,7	150,4	145,7	141,3	137,3	133,6	130,3
76	171,2	165,0	159,4	154,3	149,7	145,7	141,6	138,0
80	180,9	174,3	168,5	163,1	158,2	153,8	149,7	145,8
84	190,6	183,7	177,6	171,8	166,7	162,0	157,7	153,7
88	200,5	193,2	186,7	180,7	175,8	170,4	165,8	161,6
92	210,4	202,7	195,8	189,6	183,0	178,8	174,0	169,6
96	220,3	212,3	205,1	198,6	192,6	187,2	182,2	177,6
100	230,3	221,9	214,4	207,6	201,4	195,5	190,5	185,7
104	240,4	231,7	223,8	216,7	210,2	204,3	187,9	197,8
108	250,5	241,4	233,3	225,8	219,1	212,9	207,3	202,0
112	260,8	251,3	242,8	235,1	228,0	221,6	215,7	210,2
116	271,1	261,2	252,3	244,3	237,0	230,4	224,2	218,5
120	281,4	271,2	262,0	253,6	246,1	239,2	232,7	226,9
124	291,9	281,2	271,7	263,1	255,2	248,0	241,1	235,3
128	302,3	291,4	281,5	272,5	264,4	256,9	250,1	243,8
132	312,9	301,5	291,3	282,0	273,6	265,9	258,8	262,3
136	323,5	311,8	301,2	291,6	282,9	275,0	267,6	266,4
140	334,2	322,1	311,1	301,2	292,3	284,0	276,5	269,4
144	345,2	332,7	321,5	311,0	301,7	293,4	285,4	278,1
148	355,8	342,9	331,2	320,7	311,1	302,4	294,3	286,9
152	366,7	353,4	341,4	330,6	320,7	311,6	303,3	295,6

Scanned with OKEN Scanner

Temp. °C	Entalpiile pentru produsele petroliere în fază lichidă cu ρ^{15}_{15}, în kJ/kg							
	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,0
156	377,7	363,9	351,6	340,4	330,3	321,0	312,4	304,5
160	388,7	374,6	361,9	350,4	339,9	330,0	321,5	313,4
164	399,8	385,2	372,2	360,4	339,6	339,	330,7	322,3
168	411,0	396,0	382,5	370,4	359,4	349,3	339,9	331,3
172	422,1	406,8	393,0	380,5	369,2	358,7	349,2	340,4
176	433,5	417,8	404,4	390,6	379,1	368,4	358,6	349,5
180	444,9	428,7	414,1	401,0	389,0	378,0	368,0	358,7
184	450,3	439,7	421,8	411,3	399,0	387,8	377,4	367,9
188	467,8	450,8	438,8	421,7	400,1	397,5	386,9	377,1
192	479,4	462,0	446,3	432,1	419,2	407,4	396,5	386,5
196	491,0	473,2	457,1	442,6	429,5	417,3	406,1	395,9
200	502,7	484,4	468,0	453,1	439,6	427,3	415,8	405,3
204	514,5	495,6	479,0	463,7	449,9	437,2	425,6	414,8
208	526,2	507,2	489,9	474,3	460,2	447,3	435,3	424,3
212	538,2	518,6	501,0	485,1	470,6	457,3	445,1	433,9
216	550,2	527,7	512,1	495,9	481,1	467,5	455,0	443,5
220	562,3	541,7	523,3	506,7	491,6	477,8	465,0	453,2
224	574,3	553,4	531,6	517,6	502,2	488,1	475,1	463,0
228	586,5	565,2	545,9	528,6	512,7	498,4	485,1	472,8
232	598,7	576,8	557,4	539,7	523,6	508,9	495,3	482,7
236	611,3	588,9	568,9	550,8	534,4	591,3	505,4	492,6
240	623,3	600,8	580,4	562,0	545,2	529,8	515,7	502,6
244	636,0	612,8	592,0	573,2	556,1	540,4	526,0	512,7
248	648,5	624,8	603,6	584,4	567,0	551,0	536,6	522,7
250	654,8	630,8	609,4	589,9	572,5	556,6	541,5	527,8
252			615,3	595,9	578,0	561,8	546,7	532,9
256			627,1	607,2	589,1	572,5	557,2	543,1
260			639,0	618,6	600,2	583,4	567,7	553,3
264			650,8	630,2	611,4	594,2	578,2	562,6
268			662,8	644,7	622,8	605,1	588,9	574,0
272			674,8	653,4	633,9	616,1	599,6	584,4
276			686,6	665,1	645,3	617,1	610,3	594,9
280			699,0	676,8	656,7	638,2	621,1	605,4
284			711,3	688,7	668,1	649,4	632,0	616,0
288			723,5	701,8	679,6	660,8	642,9	626,6
292			735,8	712,5	691,2	671,8	653,8	637,3
296			748,2	724,5	702,9	683,1	664,8	648,0
300			760,7	736,6	714,6	693,7	675,9	658,8
304			773,3	748,7	726,4	705,9	687,0	669,6

Scanned with OKEN Scanner

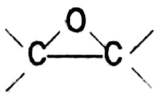
Temp. °C	Entalpiile pentru produsele petroliere în fază lichidă cu ρ^{15}_{15}, în kJ/kg							
	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,0
308			785,8	760,9	738,2	717,5	698,2	680,5
312			798,5	773,1	750,0	728,9	709,5	691,5
316			811,2	785,4	762,0	740,7	702,5	702,5
320			824,0	797,8	774,1	752,3	732,2	713,6
324			836,8	810,3	786,1	764,0	743,5	724,7
328			849,8	822,8	798,2	775,8	755,0	735,9
332			862,5	835,5	810,4	787,5	766,5	747,1
336			875,9	847,9	822,6	799,4	778,1	758,4
340			888,9	860,5	834,9	810,2	789,7	769,7
344			902,3	873,3	847,2	823,5	801,4	781,1
348			915,2	886,1	859,4	483,5	813,1	792,6
352			928,2	899,0	872,2	847,6	824,9	804,0
256			941,6	911,8	884,7	859,8	836,7	815,6
360			955,0	924,8	897,2	872,0	818,7	827,2
364			958,4	937,9	909,8	885,2	860,8	838,8
368			982,2	951,0	922,6	896,7	872,7	850,8
372			995,6	964,1	935,4	909,1	884,7	862,3
376			1010,7	977,4	948,2	921,6	896,8	847,1
380			1023,3	990,6	961,1	984,1	909,0	886,0
384			1036,7	1003,9	973,9	946,5	921,3	898,0
388			1050,9	1017,4	987,0	959,6	933,5	909,9
392			1064,0	1030,8	1000,0	972,0	945,9	92 ,0
396			1078,5	1044,3	1013,5	984,7	958,3	93 ,8
400			1092,8	1057,9	1026,4	997,6	970,8	940,2
410			1127,9	1093,6	1059,5	1029,7	1002,2	976,8
420			1163,6	1127,3	1093,0	1063,1	1033,6	1007,8
430			1199,8	1162,3	1127,0	1095,6	1065,6	1034,0
440			1236,2	1197,6	1161,3	1129,4	1098,1	1070,7
450			1273,2	1233,4	1195,9	1163,2	1120,9	1102,6
460			1310,5	1269,5	1211,0	1197,3	1164,0	1134,9
470			1348,2	1306,1	1266,3	1231,7	1199,9	1167,6
480			1386,3	1343,0	1302,1	1266,5	1231,3	1198,3
490			1424,8	1380,2	1338,8	1301,6	1265,5	1233,9
500			1463,6	1417,9	1374,8	1337,1	1300,0	1267,6
510			1502,8	1455,9	1411,7	1373,0	1334,8	1301,6
520			1542,5	1494,3	1448,9	1409,2	1370,1	1335,9
530			1582,6	1533,1	1494,0	1445,8	1405,6	1370,6
540			1623,0	1572,3	1524,5	1482,7	1441,6	1405,6
550			1663,8	1611,8	1562,4	1520,0	1477,8	1440,9

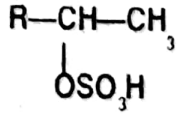
Scanned with OKEN Scanner

entropie, funcție de stare, a cărei modificare (ΔS) exprimă tendința de evoluție a unui sistem (originea cuvântului din l.greacă - entropos=evoluție). În sisteme izolate, în care energia internă (U) și volumul (V) sunt constante, pentru procesele ireversibile, entropia sistemului crește ds>0. Pentru procesele reversibile în condiții de echilibru ds=0. Într-un sistem închis, modificarea entropiei $dS=dQ/T$. În cazul general al proceselor nereversibile $\delta Q \leq TdS$. Toate procesele au loc de la sine, într-o singură direcție, aceea care conduce la creșterea entropiei. În tabelul 105 sunt date entropiile molare (specifice) ale unor gaze în kJ/kmolK.

Tabelul 105. **Entropiile molare ale unor gaze în kJ/kmolK.** [118]

Denumirea gazului	Temperatura °C									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1,000
CH	11.304	21.269	30.480	39.147	47,311	55.140	62.595	69.585	76.367	82.857
C_2H_2	17.375	33.578	48.944	63.681	77,791	91.147	103.916	115.532	127.446	138.541
C_2H_4	24.283	47.688	69.878	91,230	111.411	126.525	148.966	166.007	182.335	197.994
C_2H_6	14.444	27.675	40.11	51.874	73.353	83.234	92.57	101.404	109,82	
C_3H_6	11,168	26.293	36,835	46,176	54,579	62,249	69,312	75,877	82,015	87,776
C_3H_8	21,102	40.821	59,453	77,163	93,868	107,778	124.809	139,044	152,525	165,421
C_6H_6	27,633	55.517	82,731	108,731	133,391	156,586	178,567	199,292	218,844	237,433
C_2H_5OH	23,781	45.343	65,147	83,527	100,734	116,896	132,052	146,329	159,894	172,706
H_2O	10.387	18.615	25,397	31,28	36.509	41.257	45,632	49,697	53,511	57,116
H_2	8.843	15.805	21,411	26,134	30.212	33,821	37.074	40.034	43,764	45,31
O	9.084	16,262	22,265	27.465	32,054	36,174	39,917	43,333	46,486	49,413
N_2	9.09	16,048	21,742	26,607	30,886	34,725	38,221	41,433	44,405	47,168
Aer	9.06	16,052	21,796	26,716	31,049	34,339	38,473	41,717	44,715	47,508
CO	9.102	16,086	21,826	26,745	31,087	34,985	38,531	41,788	44,803	47,604
CO_2	11.853	21,813	30,363	38,129	45,033	51,313	57,074	62,396	67,340	71,95
H_2S	10,509	18,966	26,084	32,364	38,058	43,25	48,023	56,689	60,625	

epoxizi, compuși care conțin grupa  , eteri ciclici ai diolilor 1-2. Primul diol este gazos, ceilalți sunt lichide volatile stabile. Cel mai important reprezentat este oxidul de etilenă (v. oxid de etilenă).

esteri, R—COOR$_1$, în care R și R$_1$ radicali organici, derivați funcționali ai acizilor carboxilici și ai acizilor anorganici (minerali oxigenați), de tipul R—O—SO_3H, ester sulfuric, respectiv  . Toți esterii pot hidroliza, formând acidul și alcoolul respectiv. Esterii organici există ca produși naturali (grăsimi, ceruri, parfumuri), cât și ca produși de sinteză. Se folosesc în afară de grăsimi, ca solvenți, plastifianți, esențe cu diverse arome, la obținerea unor acizi și alcooli.

etan, $CH_3—CH_3$, hidrocaarbură aciclică saturată, cu doi atomi de carbon în moleculă (v. hidrocarburi)

etanol, (v.alcooli)

etenă, $CH_2=CH_2$, hidrocarbură aciclică nesaturată, cu doi atomi de carbon, primul termen al hidrocarburilor din seria alchenelor. Substanță gazoasă incoloră, inodoră, foarte puțin solubilă în apă, solubilă în multi dizolvanți organici. Posibilitățile sale multiple de valorificare au condus la creșterea continuă a capacităților de piroliză pentru satisfacerea cererilor în continuă creștere (v. hidrocarburi, piroliză, polimeri).

În fig. 124 sunt date principalele direcții de valorificare ale etenei [5], iar în fig. 125-ponderea de întrebuințare a etenei în principalele domenii de prelucrare.

Scanned with OKEN Scanner

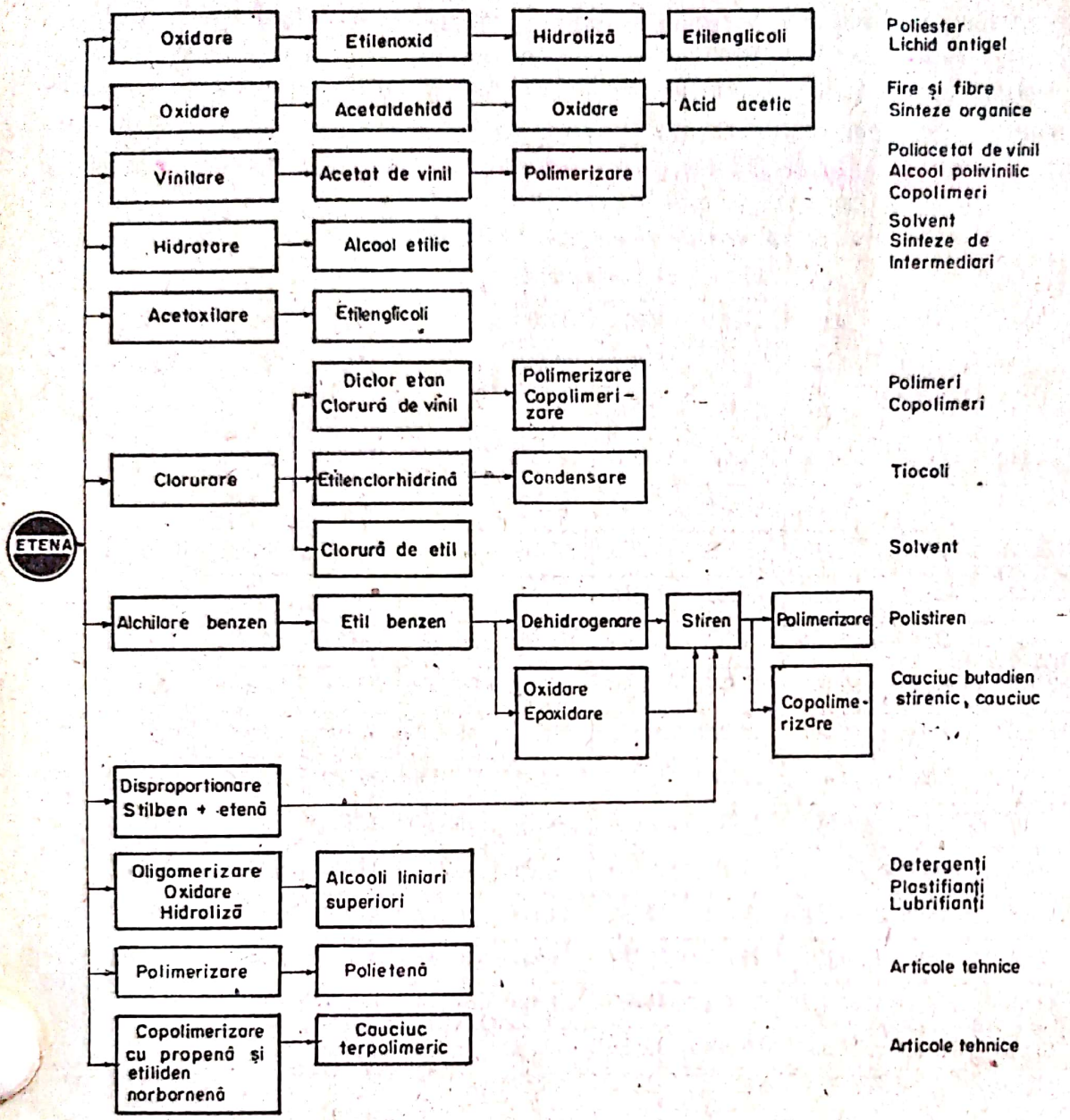
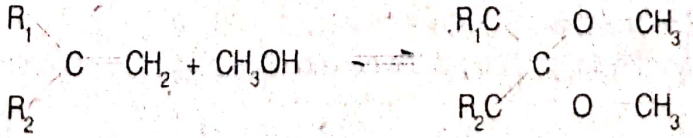


Fig. 124. Principalele direcții de valorificare a etenei.

eter de petrol, amestecuri constituite din hidrocarburi parafinice având puncte de fierbere cuprinse între 30-70°C, în principal pentan și hexan.

eteri, R—O—R', derivați funcționali ai alcoolilor în care R și R' pot fi unul și același radical sau doi radicali organici diferiți. În tabelul 106 sunt date proprietățile unor eteri. Prin procese de eterificare se obțin metil-terțiar butil eter (MTBE), terțiar amil metil eter (TAME), etil terțiar butil eter (ETBE) etc [104].

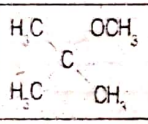
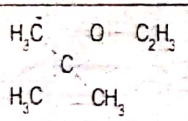
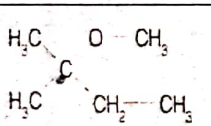
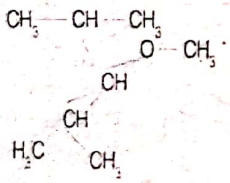
eterificare, reacții între alcooli și olefine cu formare de eteri;



în care R_1 și R_2 - diferiți radicali. În figurile 126-129 sunt date schemele unor instalații de eterificare.
În tabelul 106 sunt date proprietățile unor eteri.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 106. Proprietățile unor eteri

Denumirea eterului	Formula	M	d	(COM + COR) 2	% masă oxigen	Pres. vap. sat. MPa	Temperaturi °C			Parametrii critici	
							t_{top}	t_f	t_{cr}	$p_{cr\ atm}$	d_{cr} G mol
Metil eter	$CH_3–O–CH_3$	46.1					-138.32	-24.16	126.65	52	0.271
Etil eter	$CH_3CH_2O–CH_2CH_3$	74.1	0.719				-116.27	34.5	193.87	35	0.262
Propil eter	$(CH_3)_4CHOCH(CH_3)_2$	102.2	0.725				-122.2	90.1			
Izopropil eter	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	102.2	0.729				-85.5	68.49			
Butil etern	$CH_3(CH_2)_2O(CH_2)_2CH_3$	130.2	0.773				-97.77	142.2			
Secundar butil eter	$[CH_3CH_2CH(CH_3)]_2O$	130.2	0.760					121.1			
Metil tertiar butil eter				109	18.2	0.06					
Etil tertiar butil eter				110	15.7	0,03					
Tertiar amil metil eter				104.5	15.7	0.02					
Diizopropil eter				105	15.7	0.04					

Scanned with OKEN Scanner

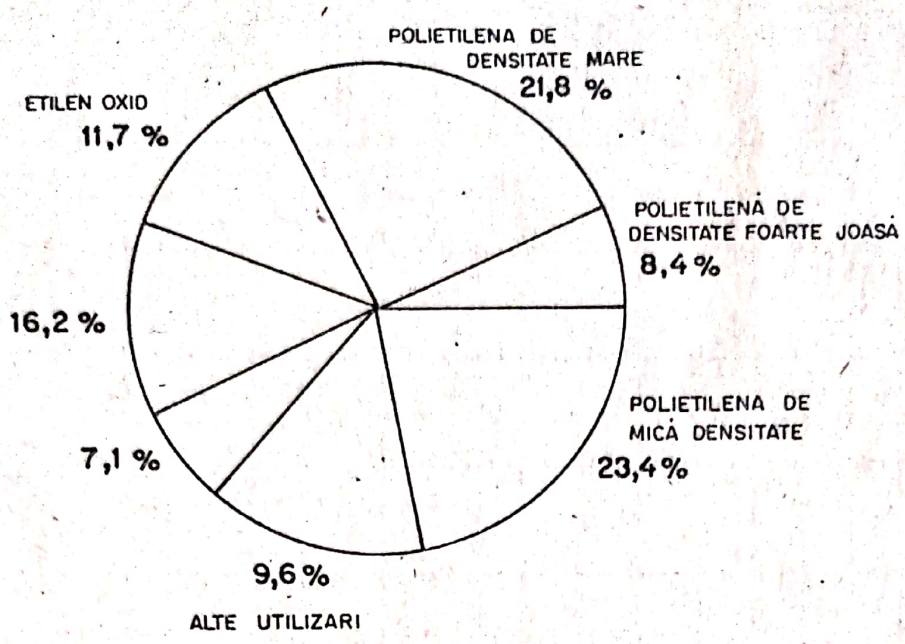


Fig.125. Ponderea etilenei în principalele direcții de valorificare

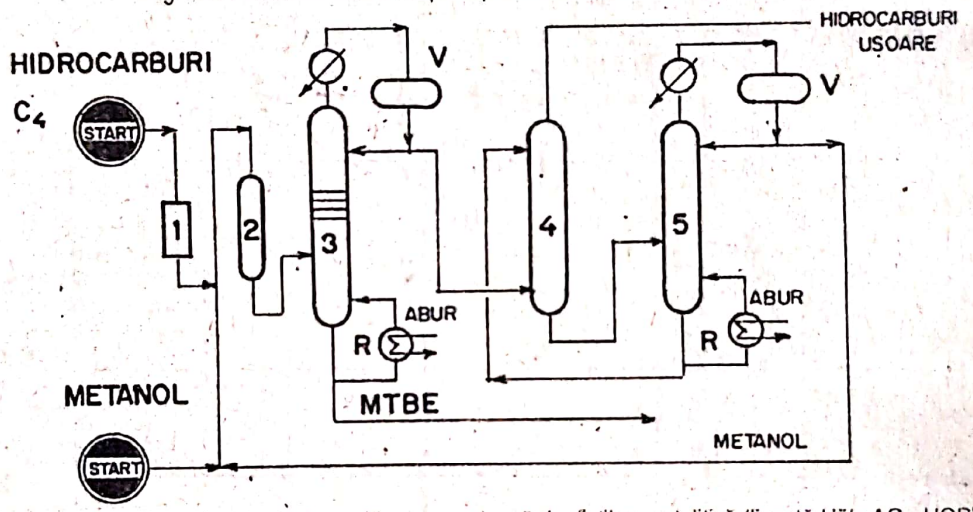


Fig. 126. Schema de flux a instalației de eterificare cu coloană de distilare catalitică (licență Hüls AG - UOP)
Legendă: 1. coloana pentru pretratare (îndepărtarea impurităților); 2. reactor adiabatic cu strat fix de catalizator; 3. coloană de distilare catalitică; 4. coloană de fracționare pentru separarea hidrocarburilor ușoare; 5. coloană de stripare alcool; 6. coloană de extracție a metanolului; 7. Stripare metanol; CL-coloane de fracționare; Ref - refierbătoare; S - schimbătoare de căldură; V - vase;

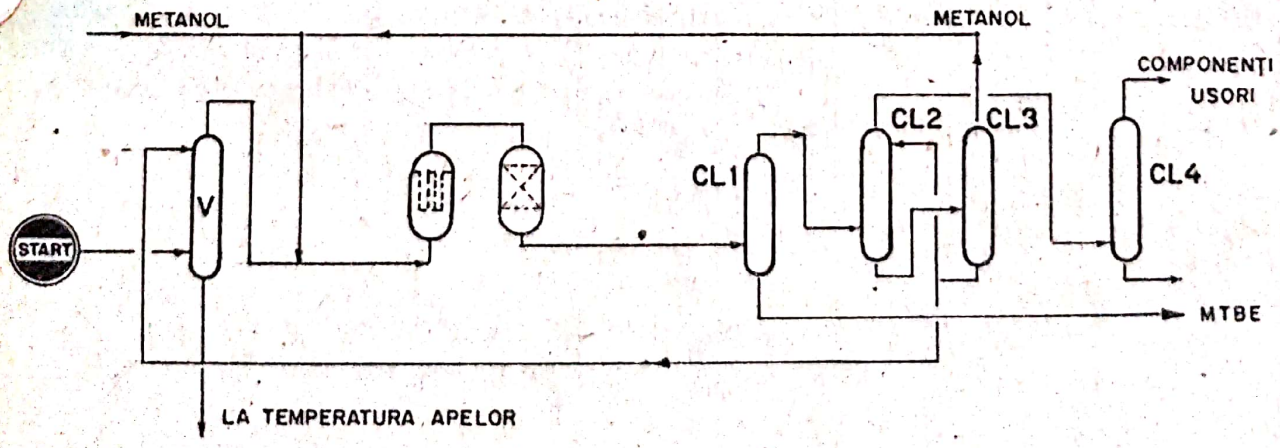


Fig. 127. Schema de flux a instalației de eterificare a metanolului sau etanolului cu olefine tertiare (licență Snamprogetti Sp.A .Milan. Italia)

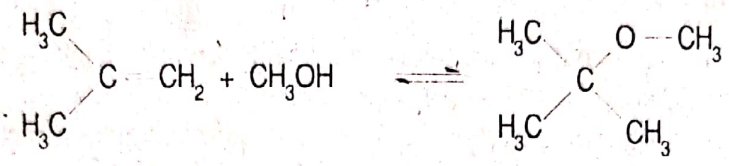
Catalizator: schimbători de ioni. Randamente tipice:

$$1000\ l\ i\ C_4 + 430\ l\ MeOH \geq 1258\ l\ MTBE$$

$$1000\ l\ i\ C_4 + 620{,}2\ l\ Et\ OH \geq 1440\ l\ ETBE$$

$$1000\ l\ i\ C_5 + 340\ l\ Me\ OH \geq 1139{,}75\ l\ TAME$$

Hidrocarburile C_4 - nereacționate sunt valorificate după caz în instalațiile de alchilare sau oligomerizare. Se pot supune eterificării olefine C_4, C_5, C_6, C_7.



În coloana de distilare catalitică (prevăzută în schemele proceselor Hüls AG-UOP - fig. 126 și a procesului CD-Tech Fig. 128) în zona de mijloc există straturi de catalizator în care reacționează izobutanul care nu a reacționat în reactoarele adiabatice și în același timp are loc fracționarea. [52; 104]

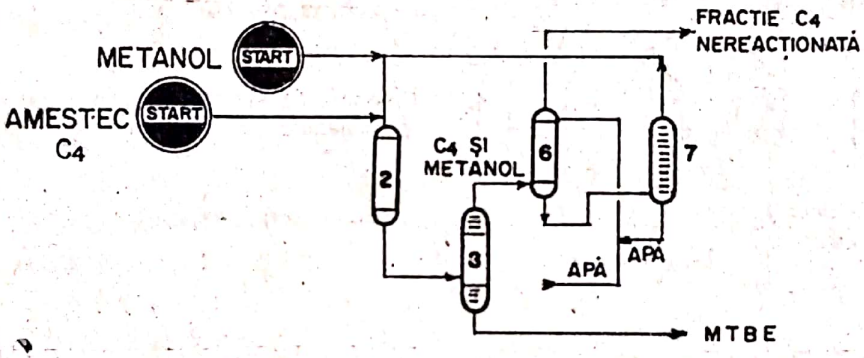


Fig. 128. Schema de flux a procesului CD-Tech, cu coloană de distilare catalitică

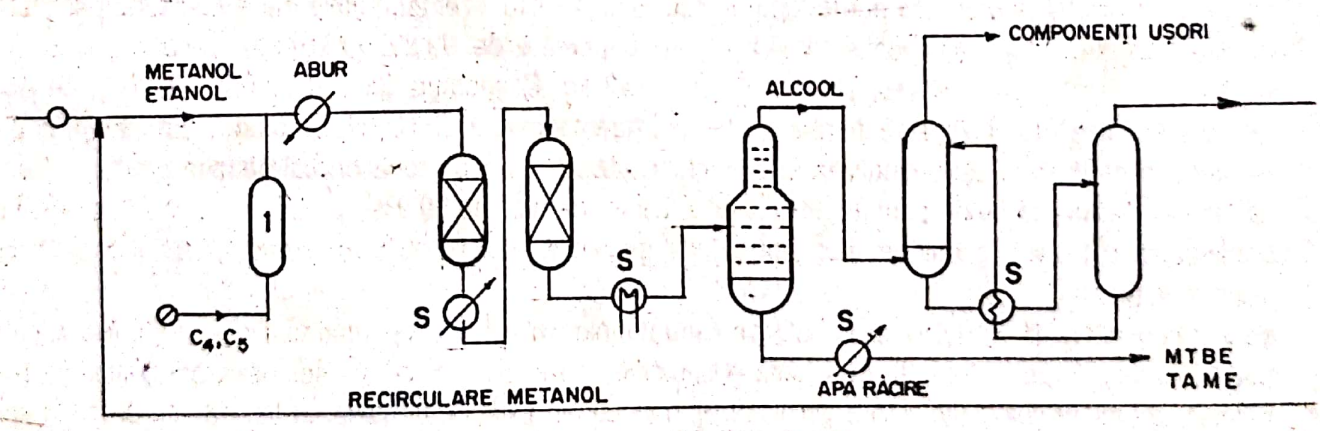


Fig. 129. Schema de flux a instalației de eterificare metanol sau etanol cu fluxuri ce conțin izobutilenă și izoamilene (Procedeu ARCO-Chemical Technology, L.P)

Parametrii tipici de operare: $t_{int\ în\ reactor}$ = 50 °C, $t_{ieș\ din\ reactor}$ = 80 °C; p = 12-14 bar; vit. vol. = 1-1,3; timp de contact = 1800-2800 s. Există importante diferențe între randamentele și consumurile energetice ale proceselor. Ca valori orientative se dau următoarele: la 1 kg izobutenă : 1,52 kg metanol; randament de MTBE 99% din izobutenă + metanol; consum specific de abur 5 kg abur/kg MTBE, energie electrică 22 Wh/kg MTBE, apă de răcire 12 l/kg MTBE. Investiția specifică în dolari/mc, zi 12580 - 20125 (SUA Gulf Coast). Analiza tipică a materiei prime pentru producere de TAME este dată în tabelul 107.

Tabelul 107. **Analiza materiei prime pentru producere de TAME**

Conținut total de sulf	max. ppm gr	20
Sulf mercaptanic	max ppm gr	5

Scanned with OKEN Scanner

Hidrogen sulfurat	max ppm gr	1
Oxisulfură de carbon	max ppm gr	1
Disulfuri	max ppm gr	20
Compuși cu azot bazic de tipul amoniacului	max ppm gr	1
Apă		lipsă
Metale (Fe, Pb, As, Na)	max ppb gr	30
Oxid de carbon	max ppm gr	5

etil, $CH_3—CH_2–$, 1. radical hidrocarbonat aciclic saturat, monovalent, care rezultă teoretic prin eliminarea unui atom de hidrogen din molecula de etan; 2. $CH_3—CH_2$ · - radical liber cu viață scurtă.

etil-benzen, $C_6H_5—CH_2—CH_3$, hidrocarbură aromatică obținută prin extracție și fracționare din benzina de reformare catalitică cât și prin alchilarea benzenului cu etenă. $C_6H_6 + CH_2=CH_2 \rightarrow C_6H_5—CH_2—CH_3$.

Procedeul sub licență ABB Lummus Crest/Unocal UOP are loc în fază lichidă pe catalizator zeolitic în reactor cu pat fix, (fig. 130)

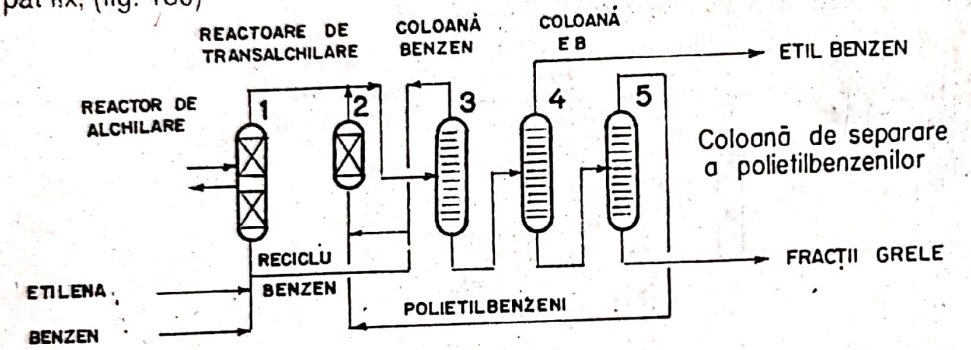


Fig. 130. Schema de flux a procesului de alchilare a benzenului cu etenă pentru producere de etil-benzen.

Regenerarea catalizatorului se poate face "in situ" sau "ex situ". Temperaturile de operare sunt scăzute, nefiind necesare oteluri aliate. Etil-benzenul obținut are o puritate de 99,8% gr. Pentru producerea unei tone de etil-benzen se consumă: Etilenă 267 kg; Benzen 743 kg. Consumuri tipice de utilități pe tona de etil-benzen: Energie electrică 21,2 kWh; Apă de răcire 12,9 mc; Agent termic $37,7 \cdot 10^6$ kJ. Se produc 2.5 tone abur pe tona de etil-benzen produsă. Costul catalizatorului și chimicalelor: 1,5 $ pe tona de etil-benzen produsă. Benzenul de alimentare trebuie să fie de puritate: 99,7% gr. Etilena - de puritate 99,9% vol., conținutul de metan și etan să nu depășească 0,1% vol.. acetilene max. 0,001% vol, propilenă max. 0,005% vol. compuși cu sulf max. 1 mg/mc.

etilenă, v. etenă

etilenglicol, $CH_2OH—CH_2OH$, alcool alifatic saturat dihidroxilic 1,2 (proprietăți v. glicoli). Este folosit ca dizolvant (pentru lacuri, ceruri, coloranți), în sinteza poliesterilor, ca lichid antigel, în imprimeria poligrafică, la prepararea pastelor de tipărit color, etc. Etilen glicolii pot fi obținuți din oxidul de etilenă. În fig. 131 se prezintă schema de flux a unei instalații de obținere a glicolilor din oxid de etilenă, sub licență Scientific Design Co.Inc. Oxidul de etilenă (OE) cu apa recirculată și cu apa de completare se introduc în vasul de alimentare (V.1). Amestecul este încălzit și cu pompa P se introduce în reactor (R), în care oxidul de etilenă integral este convertit, necatalitic, în glicol-apă. Presiunea în reactor este controlată cu ajutorul vapaorizării unei cantități de OE din solutia apoasa. Amestecul de apă și glicol din reactor alimentează evaporatoarele în mai multe trepte. E1, care sunt încălzite cu abur de înaltă presiune (în refierbătoarele Sf.). Următoarele trepte de evaporare E2. E3, funcționează succesiv la presiuni scăzute, iar în ultima treaptă E3, se lucrează în vacuum. Apa evaporată este recuperată, condensată și recirculată în vasul de alimentare V.1. sau la secția de reacție. Glicolul brut din evaporatorul final este stripat pentru îndepărtarea restului de apă și de componenți ușori, (în coloana Cl.1). Amestecul de glicoli se supune fracționării în coloanele de distilare Cl.2. și Cl.3. pentru a obține monoetilenglicol (EG) și ca produse secundare (DEG) și trietilen glicol (TEG).

Scanned with OKEN Scanner

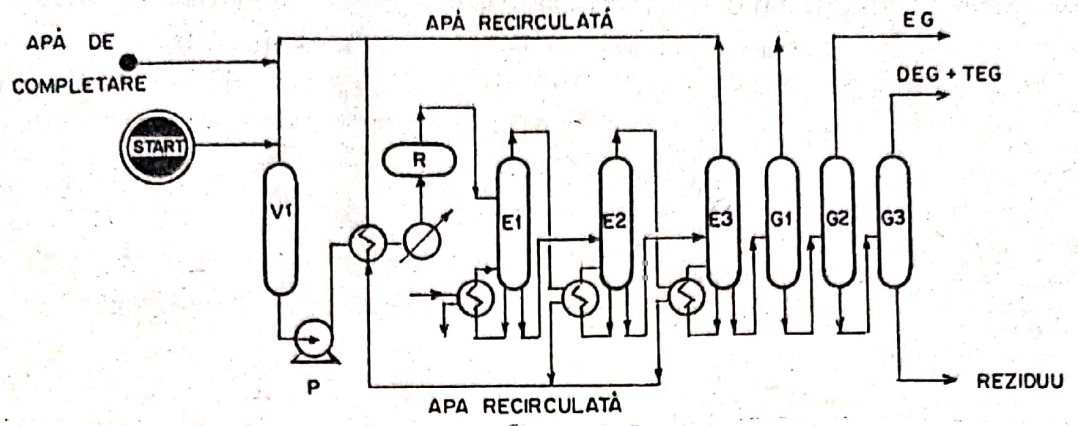


Fig. 131. Schema de flux a instalației de fabricare a glicolilor.

exergie, este cantitatea maximă de energie care pentru o stare dată a mediului ambiant, în condiții de reversibilitate totală a proceselor se poate transforma în oricare altă formă de energie. Conținutul noțiunii de exergie este identic cu acela al noțiunii de energie cu capacitate nelimitată de transformare. Ea reprezintă o funcție de stare a sistemului și a mediului înconjurător (v. bilanț exergetic).

explozie, proces în care are loc o degajare rapidă de căldură, într-un volum limitat, într-o perioadă scurtă de timp. Se deosebesc două tipuri de explozii: din prima categorie fac parte exploziile în care energia eliberată (chimică sau nucleară) provine din interiorul sistemului cum este cazul exploziilor amestecurilor de gaze, exploziile nucleare și termonucleare, explozia pulberilor. În cea de-a doua categorie intră exploziile în care energia primită de substanță provine din surse exterioare (ex. fulgerul în timp de ploaie). În cazul amestecurilor de hidrocarburi - aer, reacții explozive - au loc la temperaturi de 300-400 °C. Violența exploziei este dată de viteza de creștere a presiunii în spațiul în care se produce. Între proprietățile substanțelor care determină violența exploziei se enumeră: puterea calorică, temperatura flăcării și presiunea de explozie [20]. În tabelul 108 sunt date presiunile maxime de explozie ale unor substanțe în amestec cu aerul și respectiv cu oxigenul.

Tabelul 108. **Presiunea maximă de explozie a combustibililor cu aer și cu oxigen [20]**

Combustibilul	Presiunea maximă de explozie în bari, față de presiunea inițială p_i~1 bar și t_i ~ 20 °C	
	Amestecuri cu aer	Amestecuri cu O_2
Hidrogen	7,4	$2\,H_2 + O_2$; 8,2
Oxid de carbon	7,3	$2\,CO + O_2$; 8,5
Metan	7,2	$CH_4 + 2\,O_2$; 14,4
Acetilenă	10,3	$C_2H_2 + 2{,}5\,O_2$; 13,4
Etilenă	8,9	$C_2H_4 + 3\,O_2$; 14,2
Etan	-	$C_2H_6 + 2{,}5\,O_2$; 14,3
Dimetileter	-	$C_2H_3O + 3\,O_2$; 17,8
Dietileter	9,2	$C_4H_{10}O + 6\,O_2$; 14,8
Dician	-	$C_2N_2 + 2\,O_2$; 18,8
Dician	-	$C_2N_2 + O_2$; 22,7
Oxid de etilenă	9,9	
Benzen	9,0	
Acetonă	8,9	
Acetat de metil	8,8	
Acetat de etil		8,7
n-Hexan	8,7	
n-Pentan	8,7	

Combustibilul	Presiunea maximă de explozie în bari, față de presiunea inițială p_i~1 bar și t_i ~ 20 °C	
	Amestecuri cu aer	Amestecuri cu O_2
n-Butan	8,6	
Ciclohexan	8,6	
n-Heptan	8,6	
Propan	8,6	
Proprilenă	8.6	
Metiletilcetonă	8,5	
Oxid de propilenă	8,2	
Izooctan	8,1	
Oxisulfură de carbon		7.8
o,m,p-xilen	7.8	
Acetat de butil	7.7	
Alcool izobutilic	7,6	
Alcool etilic	7,3	
Acetat de amil	7.5	
Alcool amilic	7,5	
Alcool butilic	7,5	
n-Decan	7,5	
Metanol	7,4	
Acetaldehidă	7.3	
1,3 Butadienă	7,0	
Toluen	6.8	
Clorură de vinil	6.8	
Izopren	6.6	
Stiren		6.6
Furfurol	6,5	
Dimetilformaldehidă		6.8
Anhidridă acetică	6,1	
Amoniac	6.0	
Monoclorbenzen	5,7	
Acid acetic	5,4	
Hidrogen sulfurat	5.0	

explozia vaporilor expandați (EVEX) poate avea loc în urma spargerii unui recipient sau a unei conducte cu zestre mare de GPL - în măsură să formeze un nor de gaze. În momentul în care norul de gaze întâlnește o sursă de aprindere, are loc explozia vaporilor expandați și se formează o ciupercă de foc. Conform unor studii, diametrul acestei sfere de foc se poate calcula cu relația. $D_{max}(m) = 5,33\ m^{0,327}$; în care: m - reprezintă masa de propan (sau echivalentul în propan) în kg, existent în atmosferă în momentul aprinderii.

explozivi, substanțe individuale, sau amestecuri capabile ca în urma unor acțiuni exterioare (lovire, frecare, aprindere, explozia unei capse etc) să declanseze reacții chimice cu degajarea unor cantități mari de energie și cu formarea unor mari cantități de gaze. Pentru substanțele explozive sunt caracteristice două regiuni de transformări chimice: detonația și arderea. În cazul detonației reacția se dezvoltă foarte repede (1-10 km/s), în funcție de natura substanței explozive, proprietățile și dimensiunile încărcăturii ca rezultat al transmiterii energiei

prin intermediul undei de șoc. În cazul arderii, dezvoltarea reacției are loc prin transmiterea energiei substanței care nu a reacționat prin conductibilitate. Viteza de ardere (de ordinul zecimilor de mm/s până la zeci de cm/s) depinde în mare măsură de natura substanței explozive.

exponent adiabatic, "χ", raportul dintre Cp/Cv. Exponenții adiabatici ai unor hidrocarburi, în funcție de presiunea redusă și temperatura redusă sunt dați în fig. 132.

C_p - capacitate calorică la presiune constantă pentru un mol de substanță $C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p$

C_v - capacitate calorică la volum constant, pentru un mol de substanță $C_v = \left(\frac{\delta H}{\delta V}\right)_v$

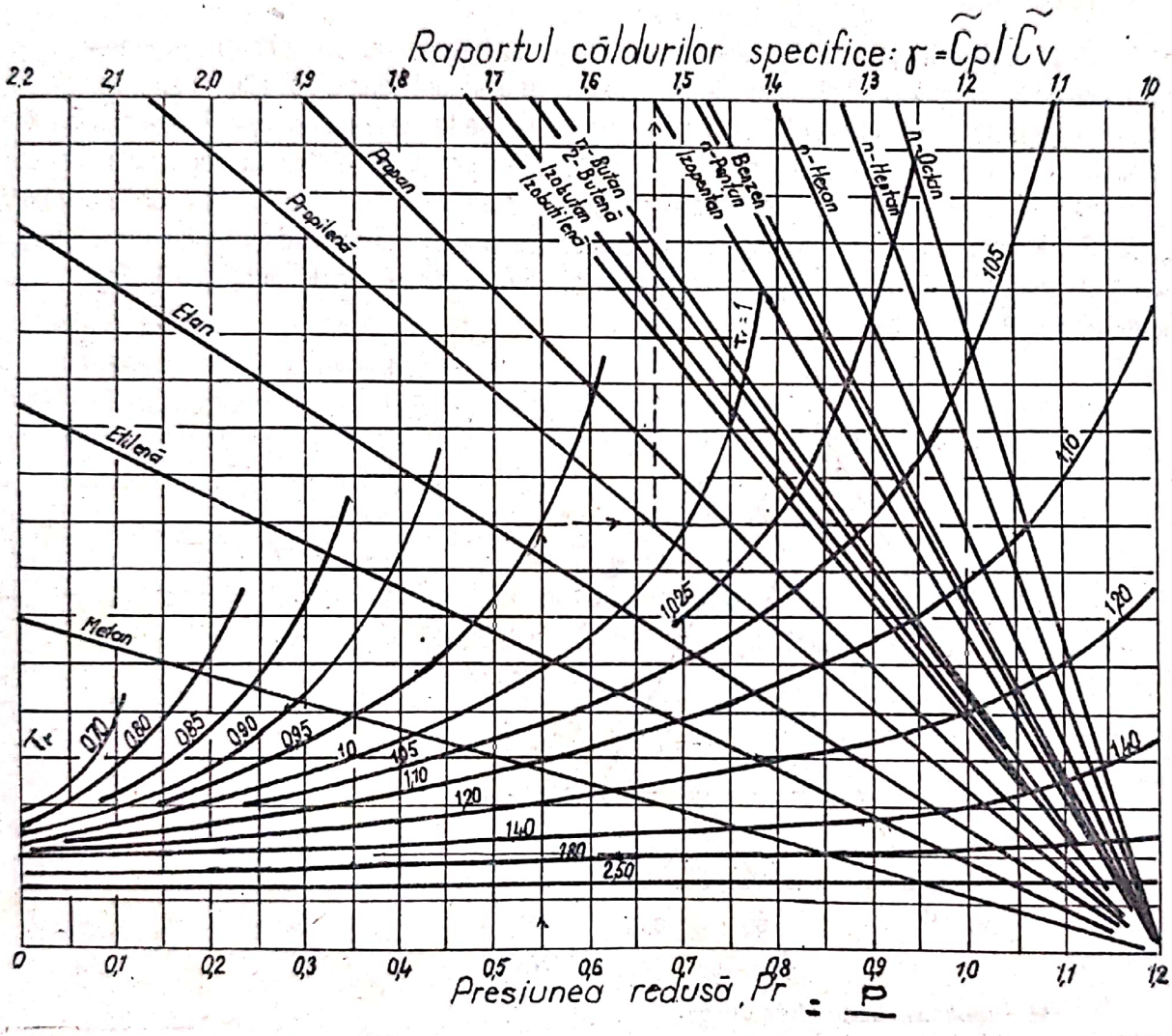


Fig. 132. Exponentul adiabatic al unor hidrocarburi inferioare [136]

extracția de țiței, constă în scoaterea țițeiului din zăcământ. Există următoarele metode de extracție a țițeiului: metode primare - prin erupție, caz în care țițeiul este scos la suprafață prin presiunea proprie a gazelor din zăcământ (se extrage 10-30% din țițeiul din zăcământ); metode secundare - prin pompaj, injecție de apă, gaze sau abur, țițeiul fiind dizlocat din zăcământ și adus la suprafață (prin aceste metode crește gradul de recuperare a țițeiului din zăcământ la cca 40%); metode terțiare de extracție a țițeiului bazate pe folosirea substanțelor tensioactive și a solvenților care formează miceli în jurul picăturilor de țiței și ușurează dislocarea țițeiului din emulsii și nisipuri, contribuind la creșterea gradului de recuperare a țițeiului. Țițeiurile extrase sunt deshidratare și stabilizate înainte de a fi pompate la rafinării. În cazurile în care țițeiurile extrase au conținuturi de săruri mai mari de 1800 mg/l săruri, trebuie să fie desalinate în schele. Condițiile tipice pentru țițeiurile ce se pompează la rafinării sunt: max 100-1800 mg/l săruri și max 0,2% apă. În fig. 133 se prezintă schema fluxului de țiței de la sonde la rafinării.

Scanned with OKEN Scanner

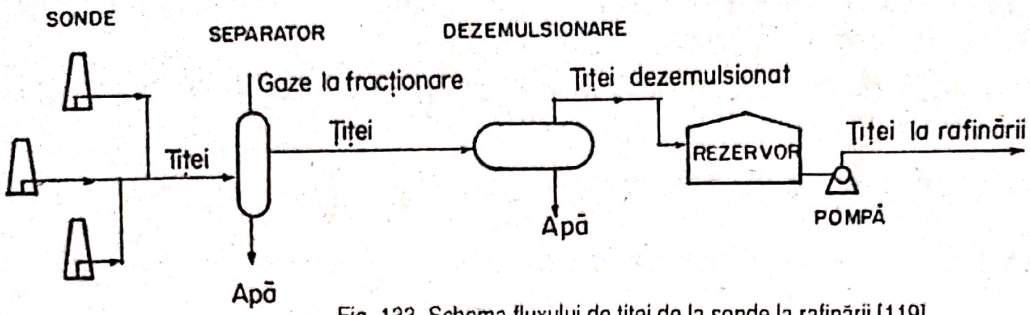


Fig. 133. Schema fluxului de țiței de la sonde la rafinării [119]

extracție selectivă cu solvenți, proces de transfer de masă lichid-lichid aplicat pentru separarea unor constituenți din amestecuri cu compoziții chimice diferite, dintre care unii sunt solubili, iar alții nu sunt solubili în anumiți solvenți. Prin contactarea solventului "S" cu o matrie primă "C", se formează un rafinat R care conține Xs - solvent și un extract E care conține Ys - solvent. La o temperatură constantă se obține un singur rafinat și un singur extract (exemplul C - reprezintă un amestec de A + B și cu solventul S). Amestecul ternar corespunzător punctului M (căruia nu îi corespunde o fază omogenă), este situat pe linia de echilibru (dintre rafinat și extract). Extracția selectivă cu solvenți are o largă aplicabilitate în industria de prelucrare a hidrocarburilor. În figura 134 este dată o diagramă ternară.

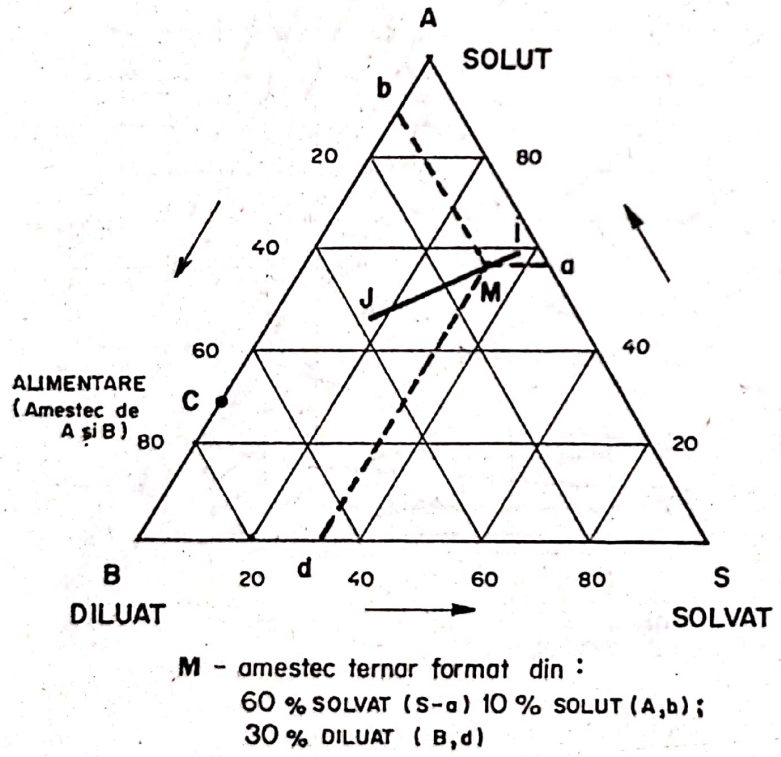


Fig. 134. Diagramă ternară.

extracție selectivă de butadienă, de înaltă puritate din fracția C_4 se poate efectua cu N-metilpirolidonă (NMP). În fig. 135 se prezintă schema de flux a instalației de extracție a butadienei sub licența ABB Lummus Crest, Inc. [51].

Scanned with OKEN Scanner

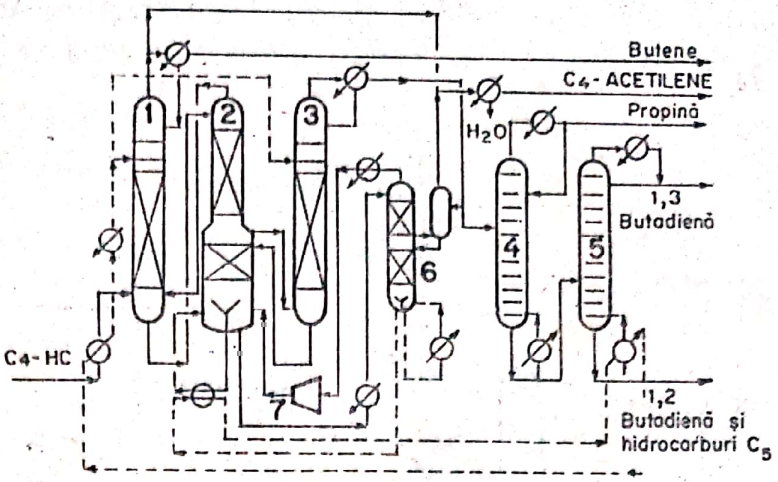


Fig. 135. Schema de flux a instalatiei de extracție a butadienei cu N-metilpirolidonă (Licență ABB Lummus Crest, Inc.)

Separarea se realizează prin combinarea distilării extractive, folosind NMP și prin distilare convențională. Alimentarea în stare de vapori se trimite în extractoarele principale (1 și 2) în care NMP se introduce aproape de vârf și produsul rafinat iese pe la vârful coloanei. Fracția laterală în stare de vapori este trimisă la coloana secundară de spălare (3) din care butadiena brută iese pe la vârf și este dirijată la coloanele de distilare convențională (4 și 5). Solventul conținând hidrocarburi este trimis la degazare (6) unde vapori separați pe la vârf sunt comprimați (7) și recirculați la distilarea extractivă. Solventul degazat după ce cedează căldura este returnat la distilarea extractivă. Condiții de operare: temperatura cca. 140 °C, presiunea 0,4-6,9 bar. Gradul de recuperare a butadienei din alimentare ~98%. Consumurile orare de utilități într-o instalație cu o producție de 50.000 t/an butadienă dintr-un amestec de C_4 cu un conținut de butadienă de 50% sunt: energie electrică 970 kWh, abur de medie presiune (10,5 bar), 9545 kg, apă de răcire (cu gradient 8,4 °C) 1250 m³. Costul solventului și chimicalelor pe tona de butadienă: 1,5 $. Investiția în limita platformei tehnologice 320 $/tona și an. [53]

extracție selectivă lichid-lichid, procedeu aplicat pentru prima dată de Lazăr Edeleanu pentru îmbunătățirea calităților de ardere a petrolurilor, folosind drept dizolvant selectiv dioxidul de sulf lichid. Procedeele de extracție se aplică în industria de prelucrare a hidrocarburilor, în special pentru separarea componentelor aparținând diferitelor clase de hidrocarburi (aromatice, olefine, naftene, parafine) care fierb în același interval de temperaturi și care nu se pot separa în condiții economice prin alte procedee. Obținerea hidrocarburilor aromatice de mare puritate (grad nitrare) se realizează atât cu glicoli, cu N-metil-pirolidonă, sulfolan, carom, etc. În figurile 136-138 sunt date schemele de flux ale unor instalații de extracție a hidrocarburilor aromatice.

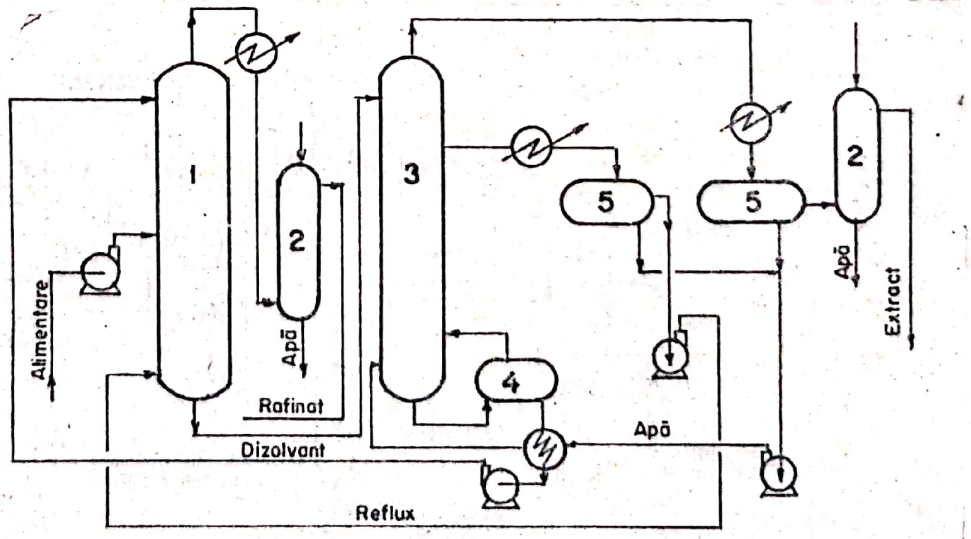


Fig. 136. Schema de flux a instalației de extracție a hidrocarburilor aromatice cu glicoli, din benzinele de reformare catalitică.
Legendă:1-coloană de extracție; 2-vas de spălare cu apă;
3-coloană de distilare extractivă cu striper; 4-refierbător

În fig. 136 este dată schema instalației de extracție a hidrocarurilor aromatice C_6-C_8 cu glicoli și în fig. 137 schema de principiu a instalației de extracție și de separare a benzenului, toluenului și xilenilor (BTX).

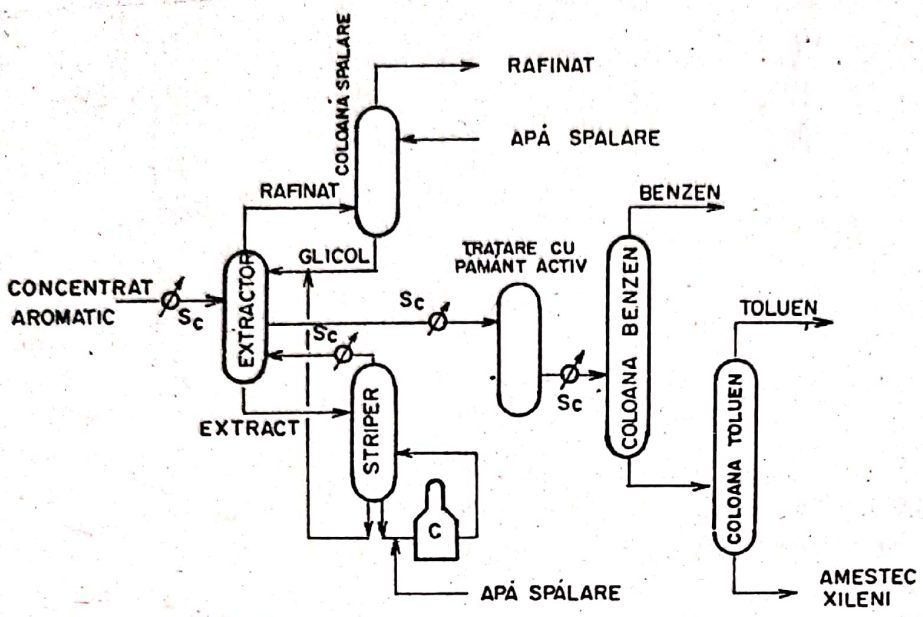


Fig. 137. Schema de flux a instalației de extracție a hidrocarburilor aromatice cu glicoli și de separare a benzenului, toluenului și xilenilor (BTX).

Descrierea schemei: materia primă se introduce la partea de mijloc a coloanei de extracție, glicolul la partea superioară iar în partea inferioară reflux de la striperul de extract, bogat în hidrocarburi aromatice. Soluția de rafinat de la vârful coloanei de extracție este spălată într-o coloană, în vederea recuperării solventului. Soluția de extract de la baza coloanei de extracție este trecută în coloana de stripare, în care extractul este recuperat în partea superioară, iar glicolul de la baza coloanei de stripare este recirculat la coloana de extracție. În vederea obținerii aromaticelor "grad nitrare" se folosesc următoarele conditii de operare: Temperatura în extractor, ~150 °C; Conținutul de apă în dizolvant, % greut. 6-15 (uzual 10); Rația de dizolvant, părți greutate 16/1-20/1; Rația de reflux, părți greutate 0,8/1-1/1; Numărul de echilibre teoretice 6-8; Concentrația aromaticelor în soluția de extract, libere de dizolvant, % greut.82-85; Recuperarea aromaticelor individuale, la o recuperare globală de peste 95%, în % greut: Benzen 98-99; Toluen 97-98; Xileni 87-88. În fig. 138 este dată schema instalației de extracție folosind drept solvent N-metil-2 pirolidonă.

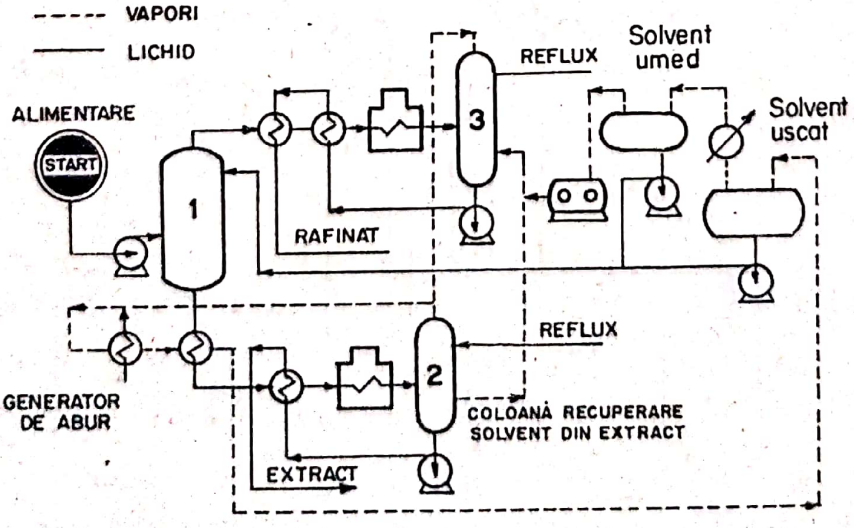


Fig. 138. Schema de flux a instalației de extracție cu N-metil 2 pirolidonă Licență "Exol N".

Scanned with OKEN Scanner

Ca și în cazul extracției cu glicol se folosește un reflux de compoziție diferită de a extractului finit. Acesta se poate obține prin distilarea extractivă a soluției de extract și fracționarea rafinatului sau prin fracționarea atât a extractului cât și a rafinatului. Pentru extracția uleiurilor lubrifiante din uleiurile distilate și reziduale se folosesc o serie de solvenți selectivi printre care furfurolul și fenolul (mai se folosesc propanul, amestecul de propan-fenol). În fig. 139 și 140 sunt date schemele instalațiilor de extracție (solventare) cu furfurol și respectiv cu fenol. Extractoarele sunt în general prevăzute cu umplutură, sau cu discuri rotative. Fenolul anhidru are o selectivitate mai mică decât furfurolul dar o putere de dizolvare mai mare. Aceasta se poate vedea și din tabelul 109 în care sunt date rezultatele obținute la extracția în cocurent cu furfurol și fenol a două uleiuri distilate parafinice din țiței din județul Prahova [100].

Tabelul 109. **Rezultatele obținute la extracția cu furfurol și fenol (la 90°C, cu rația 3/1, în trei tratări succesive) a două uleiuri parafinice**

Caracteristici	Fracțiunea IV		Fracțiunea V	
	Fenol	Furfurol	Fenol	Furfurol
Rafinat:				
Randament, % greut.	53,0	67,5	36,5	72,5
Densitate la 20 °C, g/cm³	0,8762	0,8786	0,8867	0,8947
Vâscozitate la 100 °C, cSt	9,11	9,76	17,4	19,1
Cifra de cocs, %	0,12	0,12	0,59	0,65
Ulei deparafinat				
Randamentul de deparafinare, % greut.	38,7	44,1	38,0	50,0
Randamentul global, % greut.	20,5	29,8	21,5	30,0
Densitate la 20 °C	0,8796	0,8811	0,8882	0,9022
Vâscozitate la 100 °C, cSt	11,7	12,2	21,7	27,6
Indicele de vâscozitatae	104	97	103	95
Ulei tratat cu pământ				
Pământ folosit, %	2	2	7	7
Densitate la 20 °C, g/cm³	0,8785	0,8808	0,8871	0,9012
Constanta de vâscozitate-densitate	0,812	0,814	0,811	0,824
Cifra de cocs, %	0,12	0,18	0,68	0,90
Culoare Union	5	8	8	8[1)]
Punct de congelare, °C	-3	-3	-2	-2

[1)] - În diluție cu 85% white spirit

Scanned with OKEN Scanner

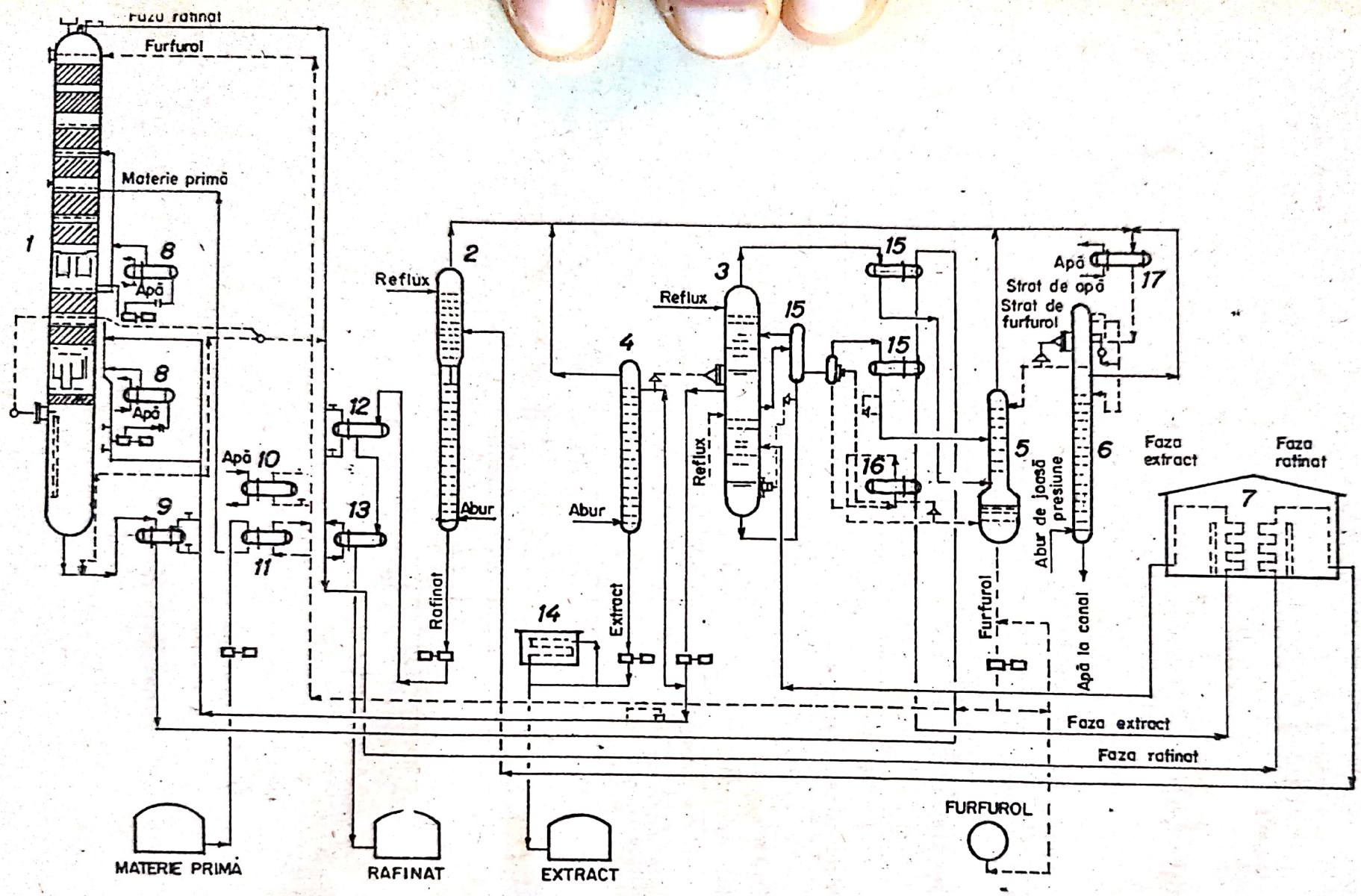


Fig.139. Schema tehnologică a unei instalații de solventare cu furfurol a uleiurilor; [100]

Legendă: 1-coloană de extracție; 2-evaporator pentru faza rafinat; 3-evaporator pentru faza extract; 4-striper pentru extract; 5-deshidrator pentru furfurol; 6-coloană pentru recuperarea furfurolului din apă; 7-cuptor pentru fazele rafinat și extract; 8-răcitoare pentru recircularea fazei extract; 9-schimbător pentru faza extract; 10-răcitor pentru furfurol; 11-încălzitor pentru materia primă; 12-schimbător de căldură faza rafinat; 13-răcitor pentru rafinat; 14-răcitor pentru extract; 15-schimbător de căldură cu vapori; 16-schimbător de căldurădizolvant-fazaextract; 17-condensator pentru vaporii de furfurol umed.

Scanned with OKEN Scanner

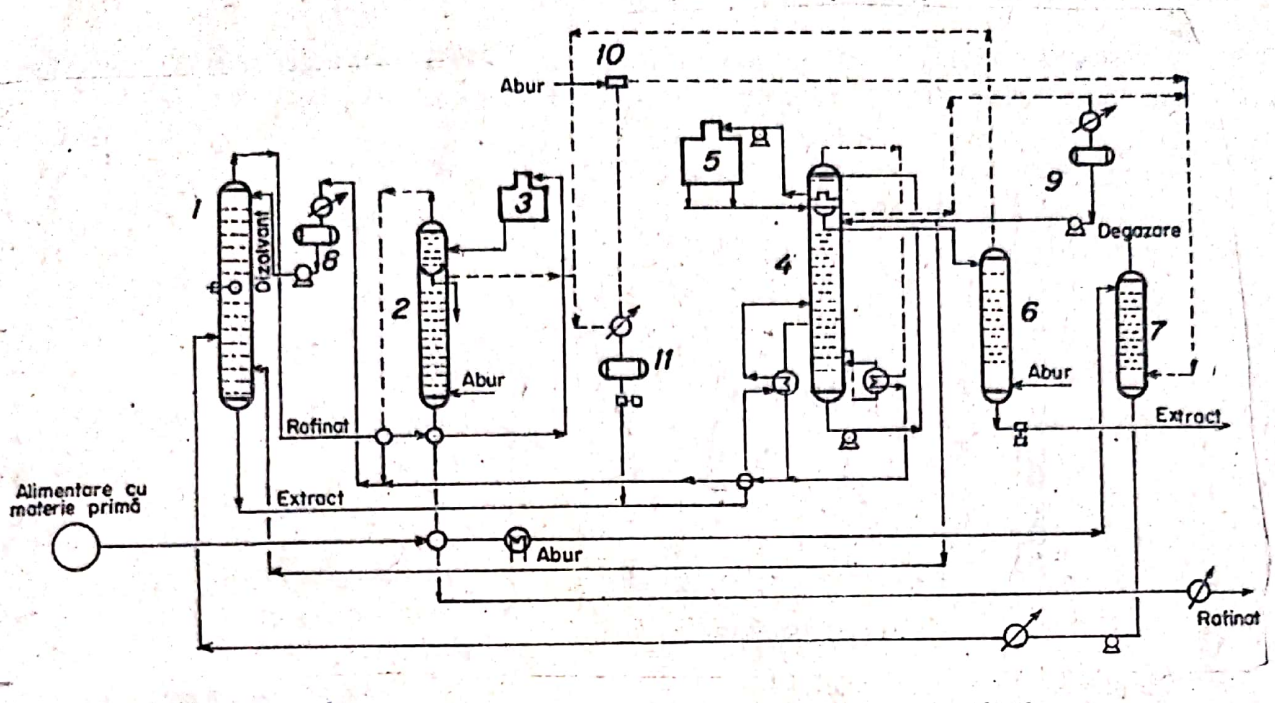


Fig. 140. Schema de principiu a instalației de extracție selectivă a uleiurilor cu fenol [100].
Legendă: 1-coloană de extracție; 2-evaporator pentru faza rafinat; 3-cuptor pentru faza rafinat; 4-evaporator pentru faza extract; 5-cuptor pentru faza extract; 6-striper pentru extract; 7-coloană pentru absorbția fenolului; 8-rezervor de fenol; 9-rezervor pentru apă fenolică; 10-ejector cu abur; 11-rezervor cu fenol apos.

Regimurile de operare sunt specifice fiecărui proces și fiecărei materii prime. Pentru a exemplifica în tabelul 110 sunt date caracteristicile unor uleiuri solventate (obținute din uleiuri distilate din țițeiuri de Gura Ocniței)

Tabelul 110. **Principalele caracteristici ale unor uleiuri solventate și a unor extracte, obținute prin extracția selectivă cu furfurol, din uleiuri distilate din țiței de Gura Ocniței**

Din ulei (% față de țiței)	Caracteristici				
	d/15 °C, g/cm³	t_{inf} °C	V °E/50 °C	IV	t_{cong} °C
- ușor:					
rafinat (6,1%)	0,882	195	2,35	106	-16
extract (1,3%)	**0,948**		**9,2**	**22**	**sub -20**
- mediu:					
rafinat II (3,8%)	0,890	217	3,9	95	-10
extract II (1%)	0,997		14,8	-25	sub -20
rafinat III (1,3%)	0,897	232	7,8	88	-9
extract III (0,4%)	1,001		37	-44	sub -20
- greu:					
rafinat IV (2,8%)	0,904	242	13,6	87	-7
extract IV (0,8%)	1,003		50,5	-58	

În fig. 141 se dau relațiile dintre randamentele de rafinat (2) și indicele de viscozitate (2) funcție de temperatura de extracție (TCS - temperatura critică de solventare). În figura 142 - se dau relațiile dintre randamentul de rafinat (2), indice de vâscozitate (1) și rația de solvent materie primă.

* TCS - temperatura la care are loc amestecarea omogenă a materiei prime cu solventul

Comparativ cu procesele de solventare clasice cu furfurol, fenol etc, procesul Exon N. îmbunătățește randamentele și diminuează consumurile energetice.

extracția selectivă pentru purificarea apelor reziduale Apele reziduale contaminate cu compuși organici sau anorganici care nu pot fi separați printr-o simplă distilare, pot fi extrași din apele reziduale (aromatice, fenoli,

Scanned with OKEN Scanner

crezoli, anilina, amine, pridine, pirolidone, acid acrilic și compuși acrilici, acizii acetic și formic, dimetil-formamidă și compuși organo-metalici). Tehnologia aparține firmei Glitsch Technology Corp [49].

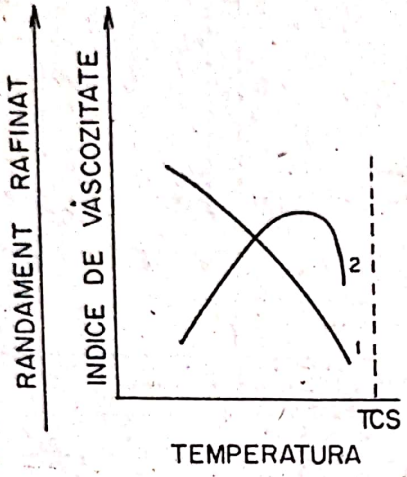


Fig.141. Relațiile dintre randamentele de rafinat indicii de vâscozitate și ratia de solvent materie primă. [48]

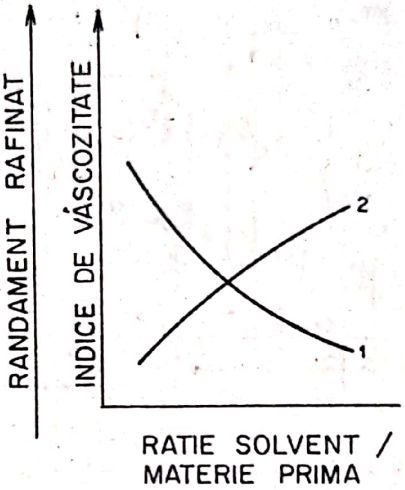


Fig.142. Relațiile dintre randamentele de vâscozitate și temperatură. [48]

Scanned with OKEN Scanner

faclă - sistem de ardere a fluidelor reziduale, captate de la supapele de siguranță și de la sistemele de purjare din instalațiile de prelucrare a hidrocarburilor. Există numeroase sisteme de faclă printre care: sisteme de faclă cu închidere moleculară și cu abur de control pentru ardere fără fum și fără zgomot; facle cu introducere de aer de combustie; facle combinate pentru gaze de presiune joasă și pentru presiune înaltă; facle pentru gaze cu putere calorifică mică; facle la sol etc. În fig. 143 se prezintă un cap de faclă cu profil Coandă pentru funcționarea fără fum și cu diminuarea zgomotului la 15 dBa și care asigură economii de abur, radiații mai reduse la sol și creșterea duratei de funcționare [113].

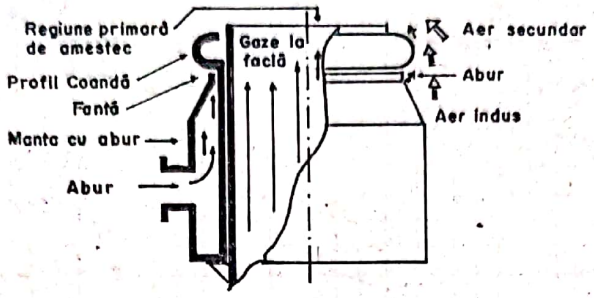


Fig. 143. Cap de faclă cu profil Coandă.

factor acentric, ω, factor ce caracterizează forma și mărimea moleculei și se calculează cu relație:
$\omega = - \log p_r - 1{,}0$; în care: p_r - presiunea redusă la temperatura redusă. [37]
factorul de caracterizare, K, exprimă compoziția chimică a unei materii prime petroliere și se poate calcula cu relația: $K = \frac{1{,}216\sqrt[3]{T}}{d}$; în care: T - temp. medie de fierbere K; d - densitate la 15,56 °C; În fig. 144 este dată o nomogramă cu ajutorul căreia se poate determina factorul de caracterizare.

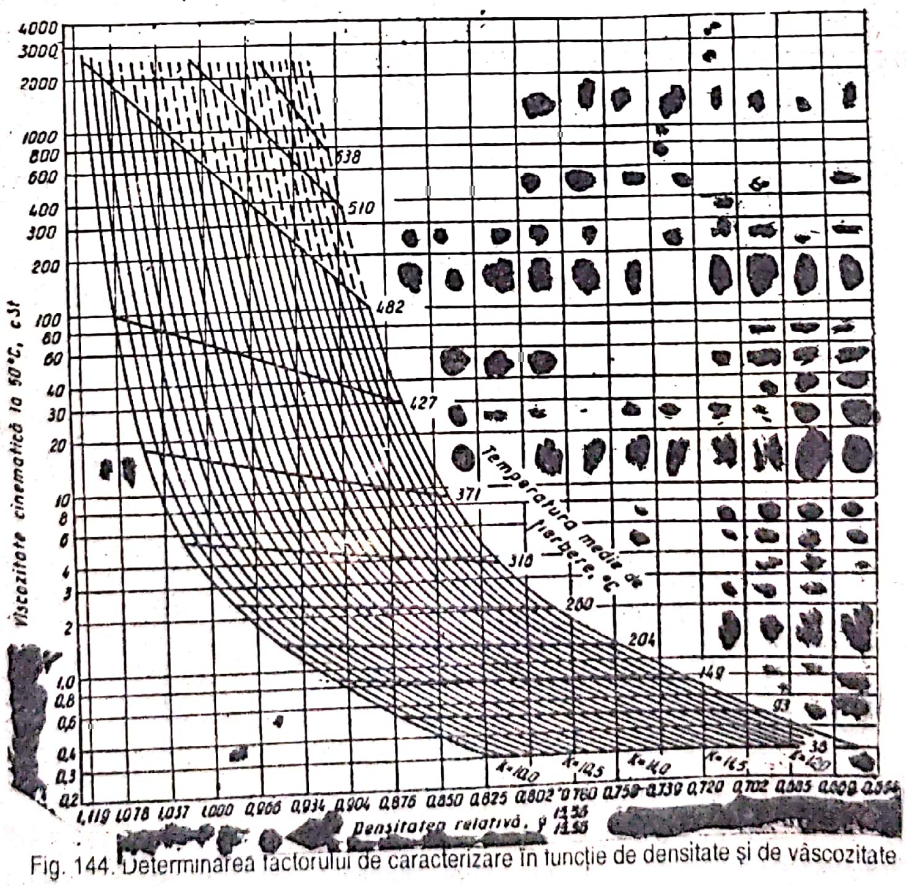


Fig. 144. Determinarea factorului de caracterizare în funcție de densitate și de vâscozitate

factorul de compresibilitate $Z = \frac{pV}{RT}$, folosit în ecuațiile de stare pentru gazele reale. Se poate determina folosind nomograma din fig. 145 cu temperatura redusă (Tr) și presiunea redusă (Pr) pentru gaze. (sin. factor de neidealitate a gazelor).

Scanned with OKEN Scanner

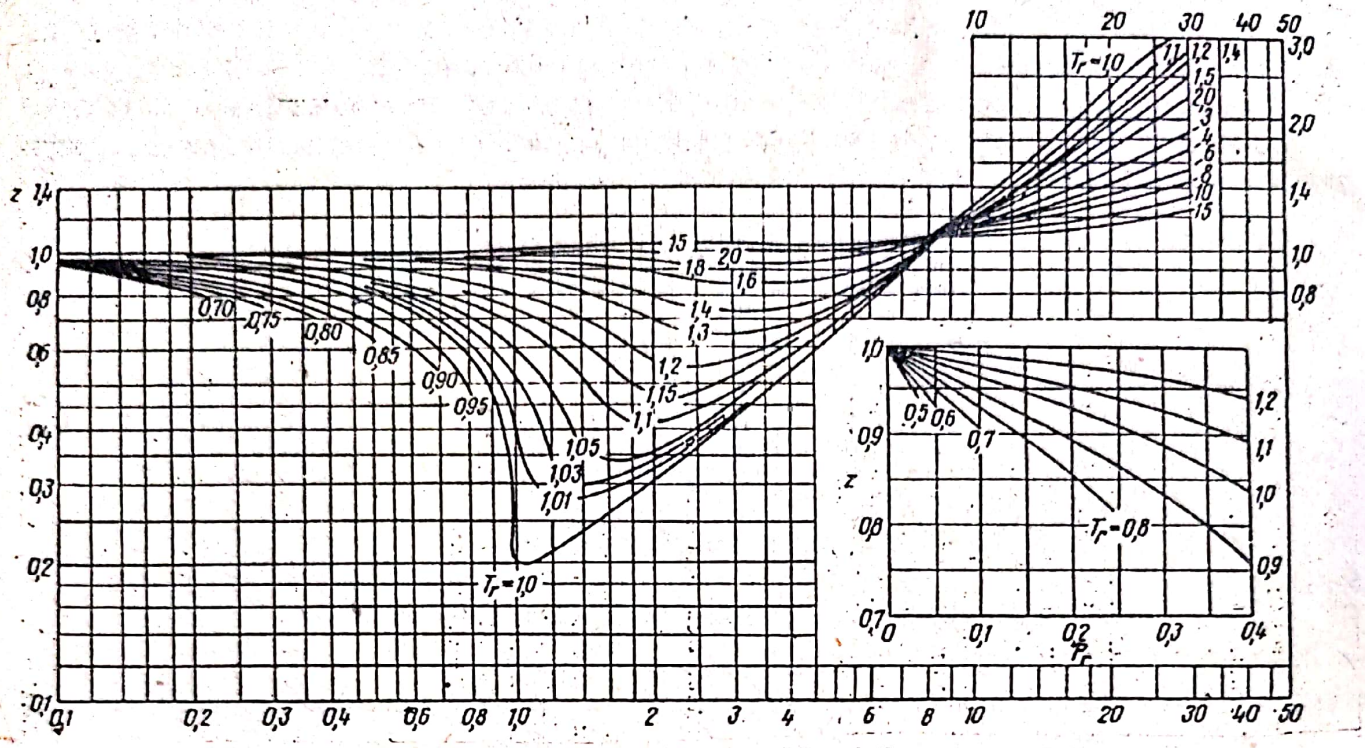


Fig. 145. Factorul de compresibilitate [49].

Pentru lichide factorul de compresibilitate se poate determina cu nomograma din fig. 146

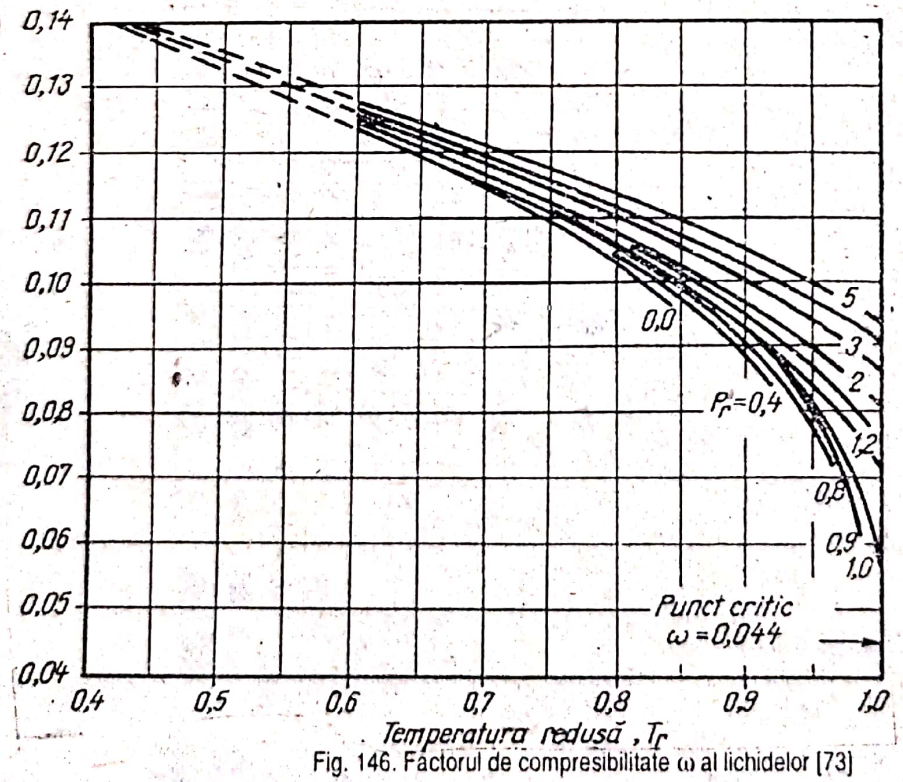


Fig. 146. Factorul de compresibilitate ω al lichidelor [73]

Când $T_r < 0,65$ și presiunea nu depășește 10 at, ω se poate obține cu relație: $\omega = 0,1475 - 0,0838\ T_r$; în care: T_r - este temperatura redusă

factorul de separare "α" - sinonim cu volatilitate relativă: $\alpha = \frac{P_a^s}{P_b^s}$; în care P_a^s și P_b^s sunt presiunile de saturație

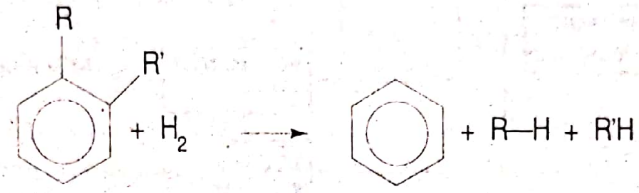
ale vaporilor celor două componente ce urmează a fi separate la aceeași temperatură. Cu cât factorul de separare este mai mare, cu atât separarea se poate realiza mai ușor. (v.volatilitate relativă)

fază, partea omogenă în toate punctele sale (din punct de vedere al compoziției chimice și proprietăților fizice) dintr-un sistem eterogen în echilibru cu care ocupă un volum anume. Între faza omogenă și restul sistemului există o suprafață de separare. Faza omogenă poate fi separată prin metode fizice.

- **fază dispersă**, fază discontinuă formată din particule coloidale dispersate în întreg sistemul de dispersie (vezi sisteme disperse)

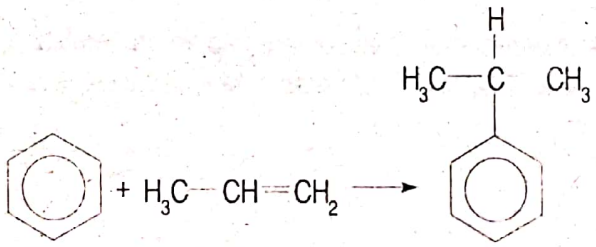
fenil, C_6H_5–, radical monovalent al benzenului.

fenol, C_6H_5–OH, derivat monohidroxilic al benzenului (proprietăți, vezi solvenți). Se poate produce din benzen și din hidrocarburi alchil-aromatice C_6-C_8 Benzenul se obține din benzină de reformare catalitică cât și prin hidrodezalchilarea hidrocarburilor alchil aromatice C_7-C_9 conform reacției:



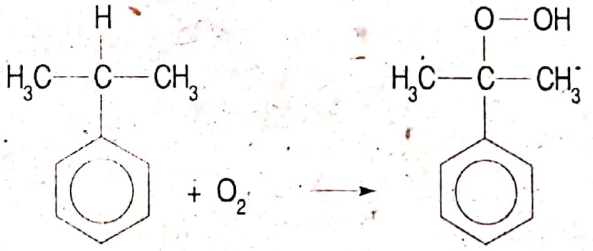
Alchil aromatice Benzen

Izopropil benzenul (cumenul) se obține prin alchilarea benzenului cu propilenă în prezența catalizatorului, conform reacției:



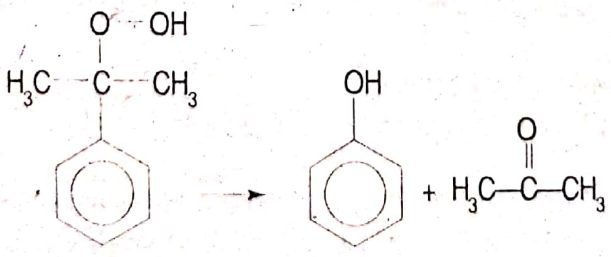
Benzen Propilenă

Hidroperoxidul de cumen se obține prin oxidarea cumenului conform reacției:



Hidroperoxid de cumen

Fenolul se obține printr-o reacție de transpoziție cu formarea de acetonă ca coprodus, conform reacției:



Hidroperoxid de cumen Fenol Acetonă

În fig. 147 este dată schema de flux a instalației de fabricare a fenol-acetonei (Licență Kellogg Co/Hercules/BP.Chemicals Lt). Cumenul este oxidat cu aer în oxidatorul "1", pentru a produce hidroperoxid de cumen care este concentrat în coloana "2", după care în reactorul "R" (3), în prezența unui catalizator acid, este transformat în fenol și acetonă. După recuperarea catalizatorului din amestec, efluentul este supus rectificării în coloanele Cl_2-Cl_6. În mod opțional se poate recupera α-metil stirenul (AMS) și acetofenolul. AMS se hidrogenează și se transformă în cumen care se recirculă în alimentare. În acest caz din 1,32 tone de cumen se obține 1 tonă de fenol și peste 0,615 tone de acetonă.

Scanned with OKEN Scanner

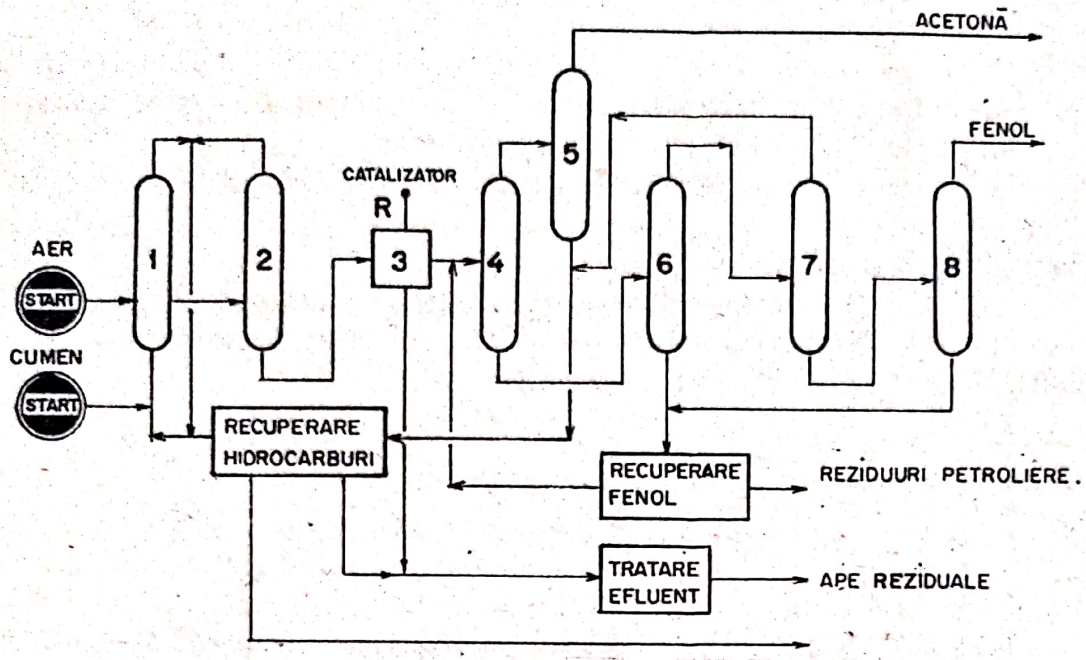
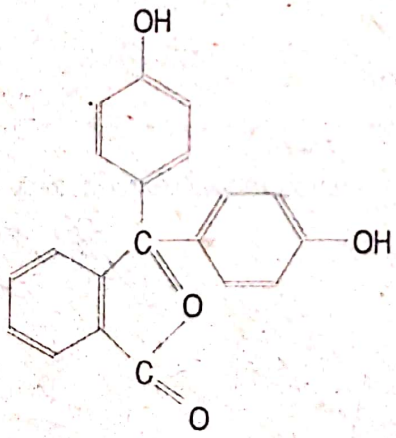


Fig. 147. Schema de flux a instalației de fabricare a fenol acetonei (Licență Kellogg Co/Hercules/BP Chemicals, Lts)

Apele uzate sunt supuse defenolării pentru a preveni poluarea apelor din emisar.

fenolftaleină, $C_{20}H_{14}O_4$, colorant sintetic de tip trifenilmetanic. M = 318,31, t_t = 261 °C.



Este folosită ca indicator în volumetrie. Își modifică culoarea în funcție de valoarea pH-ului: incoloră în mediu acid și neutru, roșu-vișiniu în mediu alcalin. Domeniul de viraj al indicatorului: pH 8,3-10. [5]

fenoli, ArOH, grup de compuși aromatici care au o grupă oxidrilică legată direct la un carbon din nucleul benzenic (V. compuși fenolici).

fenoxizi, Ar–OM, săruri ale fenolilor cu diferite metale.

ferocianură de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$, combinație complexă a fierului bivalent. Substanță solidă, cristalină, de culoare galbenă, ușor solubilă în apă.

fiabilitate, comportarea în condiții de siguranță a unor echipamente și materiale în condiții de exploatare (în limba engelză - reliability; în l.franceză fiabilité; în limba rusă - nadiojnosti). Fiabilitatea ridicată a utilajelor a făcut posibilă creșterea ciclurilor de funcționare a unor instalații de prelucrare a țițeiului la 3-5 ani (în SUA, Franța etc).

fibre artificiale, fibre textile obținute prin transformarea parțială a unor produse macromoleculare naturale cu structură fibrilară; mătase artificială de tip viscoză, rezultată prin regenerarea celulozei. Cele mai larg folosite sunt fibrele artificiale din acetat de celuloză și din viscoză.

fibre sintetice, fibre textile obținute prin sinteză pe calea reacțiilor de polimerizare sau de policondensare din compuși organici simpli. Cele mai importante tipuri de fibre sintetice sunt cele poliamidice (Nylon, Perlon T, Relon, Kapron), cele poliesterice (Terilen, Tergal, Teron, Dacron) și cele poliacrilonitrilice (Orlon, Xylon, PAN, Melana).

Scanned with OKEN Scanner

Fibrele sintetice sunt rezistente și proprietățile lor mecanice depășesc pe cele ale unor oțeluri și materiale de construcții, așa cum se poate vedea în tabelul 111.

Tabelul 111. **Proprietățile mecanice ale unor fibre sintetice comparativ cu cele ale oțelurilor, aliajelor, maselor plastice etc.**

	Rezistența la rupere (prin întindere) σ MPa	Modul de elasticitate (luga), E, G.Pa
Fibre sintetice		
Poliamide	până la 7000	până la 200
de carbon	2500-4000	450-700
borice	1000-3500	până la 400
tehnice	100-1000	8-20.
Oțeluri		
moi	400-600	200
aliate	până la 2000	200
Metale neferoase		
aliaje de cupru	100-600	100
aliaje de aluminiu	200-500	70
Mase plastice armate	40-2000	20-250
Termoplaste	20-70	2-3
Sticlă anorganică (îndoire)	30-120	40-120
Lemn	60-100 (în lungul fibrei)	0,5-1 (în latul fibre) 10 (în lungul fibrei)
Piatră naturală	2-5	50
Cărămidă, beton (compresie)	5-35	15-25
Gheață	1-5	10
Cauciuc	3-10	10^{-4}-10^{-3}

Pentru utilizări tehnice în mod curent se aleg materialele după raportul σ la densitatea substanței.

filtrare, proces pentru separarea amestecurilor neomogene de lichide-solide (suspensii) și de gaz-solid (pulberi,fum) folosind materiale filtrante, care permit trecerea lichidului sau gazului și rețin particulele solide. Forța motrice a procesului de filtrare este diferența de presiune pe cele două părți ale filtrului. În tabelul 112 sunt date principalele filtre pentru ceață.

Tabelul 112. **Filtre pentru ceață.**

filtre	vit. gazelor în zona activă m/s	eficiența în %			căderi de presiune kPa
		până la 1μ	1-3 μ	3-10 μ	
Electrofiltru	0,3-1,5	75-91	90-99	98-100	0,1-0,3
Scrubere	50-150	90-57	95-99	98-100	5,0-20
Filtre din fibre:					
- viteze mici	0,01-0,1	92,-99	96-100	100	0,5-5,0
- viteze mari	1-10	56-85	85-97	95-100	1,5-8,0

Studiile proceselor de filtrare au pus în evidență că mișcarea lichidului filtrat prin porii turtei depuse (ca de exemplu în cazul deparafinării prin filtre vacuum rotative) are loc laminar și se supune legilor mișcării lichidelor în canale capilare putând fi exprimată cu relația: $v = \frac{n\pi r^4 pF\tau}{8\mu\alpha h}$; în care: v - cantitatea de lichid trecut prin stratul filtrant, m^3; τ - timpul filtrării, s; h- înălțimea stratului filtrant, m; αh - lungimea medie a capilarelor, m; α - coeficient care ține cont de neliniaritatea capilarelor; r - raza medie a capilarelor, m; F - suprafața filtrului, m^2; n - numărul de capilare la 1 m^2 de suprafață a filtrului; p - diferența de presiune între cele două părți ale stratului filtrant, ceea ce reprezintă pierderea de presiune la trecerea lichidului prin capilare kg/m^2; μ - vâscozitatea

lichidului Ns/m^2. În funcție de concentrația suspensiilor ce se supun filtrării se deosebesc următoarele tipuri de filtre: pentru concentrații mai mari de 1%, filtrarea are loc cu formare de precipitat pe pânza filtrului; pentru concentrații sub 0,1% filtrarea se efectuează cu înfundarea porilor (pentru limpezirea filtratului). În cazurile în care pe pânza filtrantă nu se formează un strat suficient de compact de precipitat și trec în filtrat particule solide, filtrarea trebuie efectuată cu materiale filtrante ajutătoare ca de exemplu: diatomit, perlit, care se depun pe pânza filtrului înainte de începerea filtrării sau se adaugă la suspensia ce urmează a fi supusă filtrării.

flacără, masă incandescentă de gaze, dezvoltată la arderea unor substanțe combustibile. Temperatura unei flăcări depinde de substanța care arde și de cantitatea de oxigen din sistem. În tabelul 113 sunt date temperaturile unor flăcări [20]

Tabelul 113. **Temperaturile flăcărilor cu preamestec, ale unor combustibili, în amestec cu aer și oxigen.**

Temperatura inițială a amestecurilor ≡ 20 °C

Combustibil, %	Amestecul	Temperatura flăclării, °C
31,6	Hidrogen cu aer	2050
(s)	Hidrogen cu aer	2400
(s)	Hidrogen cu oxigen	3080
78,0	Hidrogen cu oxigen	2660
67,0	Hidrogen cu oxigen	2487
73,0	Hidrogen cu oxigen	2527
82,0	Hidrogen cu oxigen	2427
10,0	Metan cu aer	1870
(s)	Metan cu aer	2210
(s)	Metan cu aer, la p=20 bari	2270
(s)	Metan cu oxigen	3030
(s)	Metan cu oxigen, la p=20 bari	3460
(s)	Oxid de carbon cu aer	2400
(s)	Oxid de carbon cu oxigen	3220
5,8	Etan cu aer	1900
4,15	Propan cu aer	1930
3,2	Butan cu aer	1900
3,2	Izobutan cu aer	1900
9,0	Acetilenă cu aer	2325
18,0	Acetilenă cu oxigen	2927
33,0	Acetilenă cu oxigen	2007
44,0	Acetilenă cu oxigen	3137
50,0	Acetilenă cu oxigen	2927
(s)	Heptan cu aer	2290
(s)	Heptan cu oxigen	3110
7,0	Etilenă cu aer	1975
4,5	Propilenă cu aer	1935
3,4	Butilennă cu aer	1930
21,0	Amoniac cu aer	1700
26,0	60% NH_3+40%($3H_2$+N_2) cu aer	1745
27,5	40% NH_3+60%($3H_2$+N_2) cu aer	1770
10,7	($3CH_3$+O_2) cu aer	2040
10,5	($4CH_4$+O_2) cu aer	1980
10,2	($7CH_4$+O_2) cu aer	1925
10,1	($19CH_4$+O_2) cu aer	1893

Scanned with OKEN Scanner

Combustibil, %	Amestecul	Temperatura făclării, °C
10,5	($9CH_4+H_2$) cu aer	1880
9,1	($2CH_4+3C_2H_2$)cu aer	2165
12,3	($10CH_4+3CO_2$) cu aer	1777
32,6	(58,5% CO+41,5%H_2) cu aer	2004
-	(Acetat de amil cu aer flacără de difuziune)	1422

(s) = la compoziția stoechiometrică

În tabelul 114 sunt date vitezele maxime de propagare a flăcării unor gaze

Tabelul 114. **Vitezele maxime de propagare a flăcării unor gaze [8]**

Gazul combustibil	Viteza maximă de propagare a flăcării, m/sec
H_2	2,67
CO	0,42
CH_4	0,6
C_2H_2	1,35
C_2H_4	0,65
C_2H_6	0,84
C_3H_8	0,81
C_4H_{10}	0,82
C_5H_{12}	0,8

Pentru amestecuri de gaze cu conținut redus de alți componenți, viteza maximă se poate determina cu relația: $V_{max} = \frac{\sum v_i V_{maxi}}{\sum v_i}$; în care: v_i - conținutul de component gazos în % vol; $V_{max\,i}$ - viteza maximă de propagare a flăcării componentului "i"; V_{max} - viteza maximă de propagare a flăcării amestecului gazos. În cazul curgerilor turbulente - viteza flăcării poate fi determinată cu următoarea relație empirică:

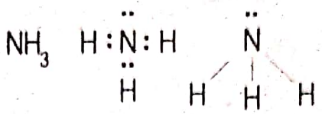
$V_{ft} = 0,176 \cdot v\left(\frac{d_a}{d_o}\right)^{0,256} R \cdot e^{0,238}$ cm; în care: d_a - diametrul arzătorului - cm; d_o - diametrul arzătorului experimental (egal cu 1 cm); Re - criteriul Reynolds, calculat folosind viteza medie și temperatura amestecului la ieșire din arzător.

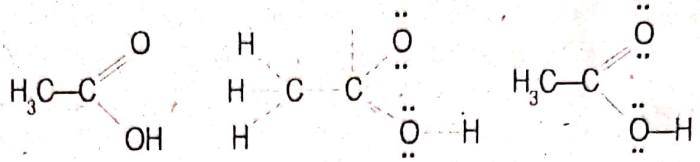
fluid, denumire dată lichidelor, gazelor și vaporilor. Fluidul se consideră perfect dacă distanțele dintre molecule sunt de așa natură încât forțele interne datorate viscozității sunt extrem de reduse și pot fi neglijate. În stare lichidă fluidul perfect trebuie să fie incompresibil, iar în stare de vapori trebuie să respecte legile gazului perfect.

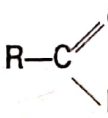
formulă, cumul de simboluri, folosită pentru a reprezenta compoziția, raportul dintre elemente etc., corespunzător anumitor legi și reguli, pentru a putea fi folosite în cazurile particulare, și anume:

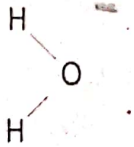
- **formulă chimică**, reprezentarea compoziției unei substanțe cu ajutorul simbolurilor elementelor chimice. Formulele chimice redau elementele și raportul dintre ele în molecule cu legături covalente și pentru compușii ionici compoziția și raportul între ionii din cristale.
- **formulă de masă**, totalitatea maselor atomilor care se găsesc într-un comps chimic. Formula de masă este identică cu masa moleculară dacă formula substanței corespunde cu formula sa moleculară. De exemplu, formula de masă a H_2SO_4 - 98 (suma maselor a doi atomi de hidrogen, unui atom de sulf și a patru atomi de oxigen).
- **formulă electronică**, *1.* notarea distribuției electronilor pe orbitalii atomului folosind simbolurile pentru orbitalii atomului și numărul corespunzător. De exemplu, formula electronică pentru hidrogen H - $1s^1$, pentru He $1\,s^2$, Ar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. *2.* formula chimică, în care este dată repartiția electronilor pe orbitalul exterior (incluzând și valențele) în molecule și ioni, ca de exemplu:

Scanned with OKEN Scanner





- **formulă empirică**, formula chimică care reflectă compoziția calitativă cu raportul relativ între atomi cu ajutorul numerelor întregi (fără numitor comun). Formula empirică nu este întotdeauna identică cu cea moleculară. De exemplu, pentru benzen și acetilenă formula empirică care răspunde este CH, iar formula moleculară a benzenului este C_6H_6, iar pentru acetilenă C_2H_2. Pentru metan, CH_4, formulele empirice și moleculare, sunt identice.
- **formulă generală**, formula chimică corespunzătoare unei serii de hidrocarburi ca de exemplu C_nH_{2n+2} pentru alcani, cu ajutorul căreia se pot deduce formulele moleculare a oricărei hidrocarburi individuale din seria respectivă, ca de exemplu la n=4, formula hidrocarburii alcanice este C_4H_{10} (butan).
- **formulă grafică**, formula chimică cuprinde orientarea spațială a atomilor și poziția fiecărui atom față de altul.
- **formulă moleculară**, formula chimică în care este indicat numărul de atomi ai fiecărui element, care intră în molecula compusului dat.
- **formulă rațională**, formula chimică, în care sunt puse în evidență grupele funcționale, care determină aparteneța compusului la o anumită clasă. De exemplu: $R—CH_2OH$ - alcooli primari,  - aldehide, R—COOH - alcooli carboxilici.
- **formulă structurală**, reprezentarea construcției moleculei, în care este data poziția reciprocă a atomilor în moleculă sau a grupelor de atomi, considerând distribuția geometrică.

Exemplu	Formula generală	Formula structurală
apa	H_2O	

fosfatare, operațiune de tratare a pieselor de oțel sau de fontă, cu acid fosforic sau cu fosfați (de fier, de mangan, de zinc) care duce la acoperirea cu un strat protector anticoroziv (de fosfat cristalin).

fracții, substanțe care distilă între două temperaturi și care conțin hidrocarburi sau compuși cu un anumit număr de carbon în moleculă.

- **fracții de acizi grași sintetici**, acizi grași cu un număr de carbon în moleculă cuprins între C_5 și C_{20}. În tabelul 115 sunt date caracteristicile unor fracții de acizi grași sintetici.

Tabelului 115. **Caracteristicile unor fracții de acizi grași sintetici**

Caracteristici	C_5–C_6	C_7–C_9	C_9–C_{10}	C_{10}–C_{13}	C_{10}–C_{16}	C_{12}–C_{16}	C_{17}
Aspectul și culoarea la 20±5 °C	lichide uleioase transparente, fără culoare sau puțin gălbuie				Produse unsuroase de culoare albă până la galben deschis		
Indice de aciditate, mg KOH/g max.	430-500	370-410	330-380	275-300	240-260	235-265	195-210
Indice eteric, mg KOH/g max.	-	-	-	5	4,5	5	6,5
Indice carbonil, mg KOH/g max.	-	-	-	12	12	12	14,7
Conținut de nesaponificabile, % masă max.		1,0	1,2	1,5	2,1	2	4,5
Punct de inflamare, °C	82-97	204	104	125	137	140	173
Punct de aprindere, °C	93-109	118	118	168	176	185	192
Punct de autoaprindere,	315-400	260	260	240	330	345	343

* Temperaturi de congelare: 25-35 °C (fracția C_{10}-C_{16}) 45-51 °C (C_{17}-C_{20})

Scanned with OKEN Scanner

• **fracții petroliere**, amestecuri de substanțe ce distilă într-un interval de temperaturi,cum este cazul produselor rezultate la distilarea primară a țițeiului, (nu sunt substanțe pure, ci amestecuri de mai multe componente, care distilă în anumite intervale de temperaturi). Cele mai frecvente fracțiuni petroliere sunt date în tabelul 116.

Tabelul 116. **Intervale de distilare și mase moleculare ale unor fracții petroliere.**

	Compoziție	Interval de distilare °C	Masă moleculară
Benzină ușoară	C_5 - C_8	30 - 150	90 - 110
Benzină grea	C_7 - C_{10}	140 - 190	110 - 130
White spirit	C_9 - C_{12}	190 - 210	160 - 190
Petrol lampant	C_{10} - C_{15}	210 - 270	190 - 200
Motorină	C_{12} - C_{20}	270 - 370	210 - 240
Păcură	C_{18}+	360+	400-1000

fracționare, separare a unui amestec de două sau mai multe substanțe în componente pure sau în fracții bogate în anumite componente. Se poate realiza prin: a) metode hidromecanice (sedimentare, filtrare, centrifugare etc); b) metode bazate pe volatilitatea diferită a componentelor (sublimare, distilare); c) metode bazate pe procese de cristalizare (cirstalizare din topitură sau cu ajutorul dizolvanților); d) metode bazate pe procese de sorbție (adsorbție selectivă, cromatografie de adsorbție etc); e) metode bazate pe procese de solubilitate (extracție cu dizolvanți, cromatografie de repartiție etc).

fracționare gaze, procese de separare a componenților din amestecurile de hidrocarburi ușoare, prin fracționare. În fig. 148 se prezintă schema de flux a instalației de absorbție-fracționare gaze.

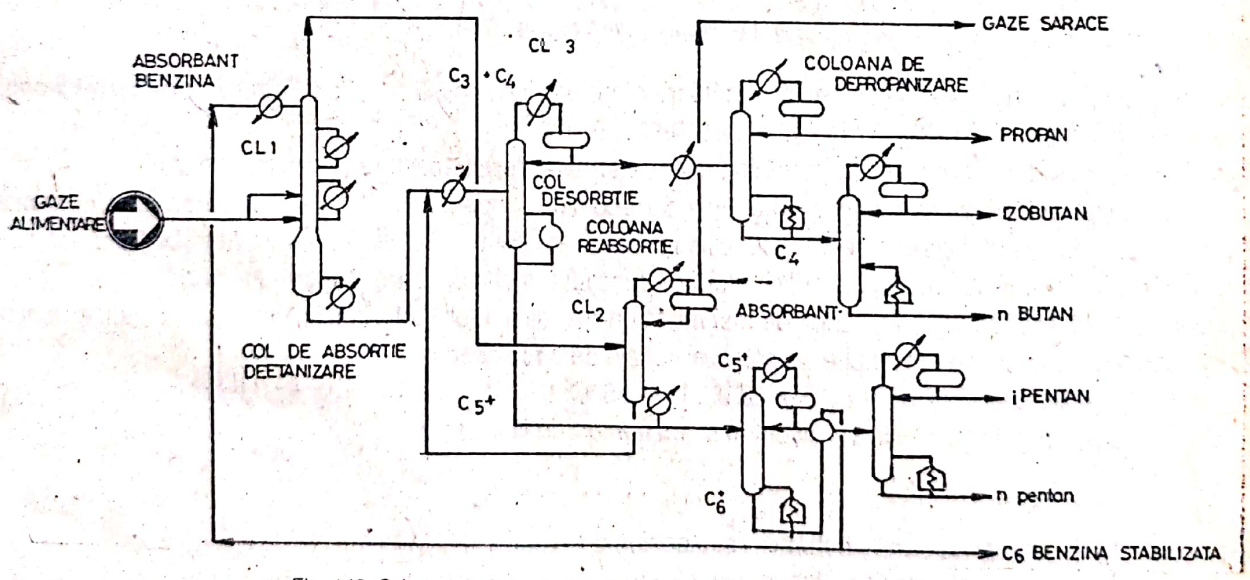


Fig. 148. Schema de flux a instalației de absorbție-fracționare gaze

freoni, produși fluoroclorurați ai alcanilor inferiori. Freonii sunt agenți frigorifici. În tabelul 8 sunt date caracteristicile principalelor tipuri de freoni și a unor alte substanțe frigorifice.

fugacitate, mărime care înlocuiește presiunea în ecuația generală de stare a gazelor ideale în vederea descrierii proprietății gazelor reale. Coeficientul de fugacitate γ, este adimensional și exprimă raportul dintre fugacitate și presiune ($\gamma = \frac{f}{p}$). Pentru gazele ideale $\gamma = 1; \frac{f}{p} = 1$. În figura 149 este dată o nomogramă cu ajutorul căreia poate fi determinată fugacitatea în funcție de Tr și Pr.

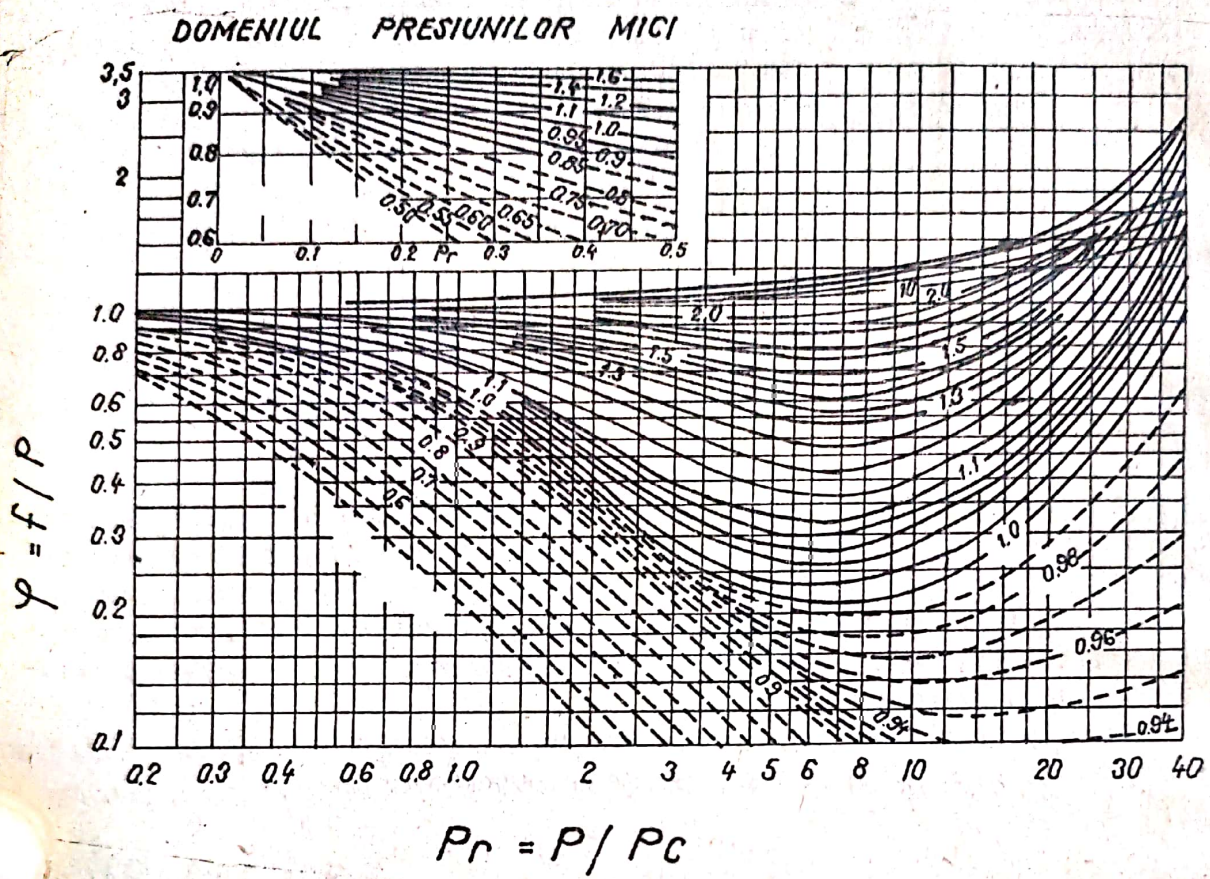


Fig. 149 Relația dintre fugacitate, Tr și Pr.

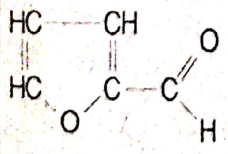
Pentru calculul fugacității vaporilor există următoarele metode disponibile: 1. Curl Pitzen; 2. Redlich-Kwong; 3. Soave Redlich-Kwong; 4. Peng Robinson; 5. Lee Kesler; 6. Ideal

funcții de stare, orice proprietate a sistemelor, care determină starea acestora (V. ecuații de stare).

funcțiune organică, grup de substanțe organice care conțin în molecula lor același tip de grupare funcțională. Funcțiunile organice pot fi clasificate în: a) funcțiuni simple care conțin o singură grupare funcțională de un tip dat (ex. alcooli, amine, acizi monocarboxilici etc); b) funcțiuni multiple, care conțin un singur tip de grupare funcțională multiplicat de două sau chiar de mai multe ori (ex. dioli, trioli, polioli, acizi dicarboxilici etc); c) funcțiuni mixte, care conțin două sau mai multe grupări funcționale de tipuri diferite.

furan, C_4H_4O, compus heterociclic cu M = 68,03, t_t = -85 °C, t_f = 31 °C la 747 mm Hg. Lichid incolor cu miros de cloroform. Este folosit ca solvent în sinteza unor medicamente.

furfurol, $C_5H_4O_2$, derivat carbonilic heterociclic, aldehidă a furanului.



Este folosit la fabricarea furanului și ca dizolvant selectiv. t_t = -36,5 °C, t_f = 161,7 °C, d_4^{20}=1,1598, n_D^{20}=1,5261. Formează amestec azeotrop cu apa (35% furfurol, t_f = 97,9 °C)

Scanned with OKEN Scanner

gaz, stare de agregare a unei substanțe.

gaz de apă, combustibil gazos obținut prin gazeificarea cocsului sub acțiunea unui curent de vapori de apă, la temperatura de 1100-1200 °C, constituit în principal din oxid de carbon și hidrogen.

gaz de cocserie, produs secundar în procesul de distilare uscată a cărbunilor fosili, a cărui compoziție variază cu natura cărbunilor supuși distilării. Principalii componenți, în % vol. sunt: 58-62 H_2, 24,5-26,5 CH_4, 5,0-6,7 CO, 1,6-3,0 CO_2, 2,0-3,5 N_2, 2,0-2,5 CmHn (de exemplu etilenă și propilenă), 0,4-0,8 O_2. Densitatea 0,44-0,46 kg/m^3 (0 °C), putere calorifică inferioară 18-18,5 MJ/m^3, C°p = 1,35 kJ/m^3,K), temperatură de inflamare 600-650°C, viteza maximă a arderii 75 cm/s.

gaz de iluminat, amestec de gaze combustibile care rezultă la pirogenarea hulei, la peste 1000 °C. Are o compoziție asemănătoare cu a gazului de cocserie. Conține în medie: 50% hidrogen, 30-35% metan, 9% oxid de carbon, 2,5% etenă, 1,2% benzen, 2% dioxid de carbon, 1% hidrogen sulfurat, 1,2% azot, 1,1% amoniac, 0,2% acid cianhidric. Înainte de utilizare este supus unei minuțioase purificări pentru separarea compușilor toxici (hidrogen sulfurat, acid cianhidric) sau a celor utili (benzen, amoniac) [5]

gaz ideal, sin. perfect, ale cărui molecule au dimensiuni neglijabile față de distanțele dintre ele, sunt perfect elastice și între ele nu se manifestă forțe de atracție intermoleculare; respectă legile gazelor (legea Boyle-Mariotte, legea lui Gay.Lussac, legea lui Avogadro. V. legi). În general orice gaz se poate comporta ca un gaz perfect, dacă temperatura este suficient de înaltă și presiunea suficient de joasă.

gaz inert, gaz cu conținut de oxigen sub, 0,2% de regulă azot sau CO_2, folosit la inertizarea instalațiilor tehnologice din industria de prelucrare a hidrocaraburilor.

gaze, substanțe în stare de agregare caracterizată de slaba interacțiune între particule (comparativ cu energia lor cinetică medie), ceea ce face ca ele să ocupe întregul volum pus la dispoziție. Gazele ca și lichidele obișnuite sunt omogene și izotrope în lipsa unor acțiuni din exterior spre deosebire de starea izotropă a substanțelor solide și a cristalelor lichide. Gazele care se găsesc în echilibru termodinamic cu faza lichidă sau solidă a aceleiași substanțe de obicei se numesc vapori. În punctul critic diferența dintre lichid și vapori dispare, ceea ce face posibilă trecerea continuă a substanței din stare de gaz în lichid fără transformare de fază.

gaze asociate, hidrocarburi gazoase care se obțin împreună cu țițeiul la extracția acestuia din zăcămintele de țiței și gaze. Aceste gaze sunt dizolvate în țiței și se separă în urma reducerii presiunii la extracția țițeiului. Conținutul de gaze asociate în țițeiurile extrase din zăcămintele de țiței și gaze reprezintă 30-300 m^3 gaz la tona de țiței. Compoziția gazelor asociate diferă de cea a gazelor naturale, conținând mai puțin metan și prin conținuturi mai mari de etan, propan, butani, pentani și hidrocarburi mai grele, saturate.

Tabelul 117. **Compoziția unor gaze asociate extrase din diferite zăcăminte**

Zăcământ	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	iC_5H_{12}	nC_5H_{12}	$C_6H_{14}+$	N_2	CO_2
(Siberia de Vest)	43,4	20,4	16,2	2,0	4,4	1,0	0,6	0,4	11,3	0,3
Salmotlorscoe	82,9	4,2	6,5	1,2	2,4	0,5	0,6	0,3	1,1	0,3
Varieganscoe	77,3	7,0	9,4	1,7	2,6	0,5	0,4	0,1	0,8	0,2
Baliscoe-Sud	68,2	9,4	16,0	1,7	2,8	0,2	0,3	0,7	0,6	0,1
Lisinscoe-Komi	66,9	15,1	9,7	0,8	2,2	0,4	0,5	0,3	3,6	0,5

În afară de hidrocarburi, gazele asociate mai conțin: N_2, CO_2, H_2S (uneori 20% și chiar mai mult) COS, CS_2, mercaptani, tiofeni, He, Ar, H_2O). Gazele asociate se separă de țiței în două sau trei trepte sub o ușoară presiune sau un ușor vacuum: treapta I - 0,7-0,4 MPa, treapta II - 0,27-0,35 MPa, treapta III - 0,1-0,2 MPa.

gaze combustibile, amestecuri de gaze care prin ardere degajă căldură.

Din categoria gazelor combustibile fac parte: hidrocarburile, hidrogenul și oxidul de carbon. În funcție de proveniența lor, gazele combustibile mai pot conține azot, dioxid de carbon, oxigen, vapori de apă, hidrogen sulfurat și unele impurități. Caracteristicile gazelor ce pot fi prezente în combustibili gazoși sunt date în tabelul 48

gaze de rafinărie, amestecuri de hidrocarburi inferioare din clasa alcanilor și alchenelor, rezultate din procesele de prelucrare a țițeiurilor. Compozițiile variază în funcție de calitatea materiilor prime supuse prelucrării, procesul de prelucrare, condițiile de operare, catalizatorii folosiți etc.

În tabelul 118 sunt date compozițiile tipice ale unor gaze de rafinărie.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 118. **Compozițiile unor gaze de rafinărie. ****

	Gaze cu conținut ridicat de H_2			Cu conținut mediu de H_2	Cu conținut mic de H_2		
	% vol (1)	% gr (2)	% vol (3)	% vol (4)	% vol (5)	% gr (6)	% vol (7)
Hidrogen	47,0	5,4	37,5	21,3	8,0	0,6	10,5
Metan	23,0	21,2	29,9	37,8	32,5	19,0	39,4
Acetilene			10 ppm	15 ppm			12 ppm
Etan	9,8	16,9	13,8	16,7	14,7	16,2	14,7
Etilenă	0,5	0,8	5,8	6,5	9,8	10,1	11,8
MAPD*			66 ppm	80 ppm			70 ppm
Propan	7,1	18,1	3,7	4	5,0	8,1	2,4
Propilenă	1,0	2,4	1,8	3,2	5,0	23,2	6,6
Butan	5,9	19,6	2	2	3,3	7,0	1,9
Butilene			0,1	0,1			0,2
C_{5+}	2,4	10,1	0,7	0,2	2,1	5,5	0,5
Butadienă				0,1			0,1
Oxigen	0,6	1,0			1	1,2	
Azot	2,5	4,0	3,8	7,3	6,3	6,5	11,1
CO	0,05	0,1	0,3	0,2	2,0	2,1	0,1
CO_2	0,15	0,4	0,6	0,7	0,3	0,5	0,7
H_2S	50 ppm				50 ppm		
RSH	100 ppm				100 ppm		

*Metil-acetilenă și propandienă.

***Proveniența gazelor*: (1+2) - gaze de la Petrotel; (3) - Aemstec de gaze din rafinării SUA; (4) - Gaze de rafinărie Argentina; (5+6) - Gaze de rafinărie-Petrobrazi; (7) - Gaze de rafinărie din Venezuela.

Există mai multe alternative de valorificare a gazelor de rafinărie printre care: conversia gazelor de rafinărie care conțin olefine în benzină ușoare (C_5-102 °C) prin tehnologia MOG (Mobil Olefin to gasolin) sub licența Bayer Co și Mobil Research and Development Corp. [52]; separarea criogenică a hidrogenului și recuperarea etanului pentru fabricarea etilenei; recuperarea fracției C_{2+} pentru piroliză.

gaze de sinteză, amestec de oxid de carbon și hidrogen, obținut prin oxidarea parțială a produselor petroliere reziduale, folosit în numeroase domenii, așa cum se poate vedea din fig. 150 și 151.

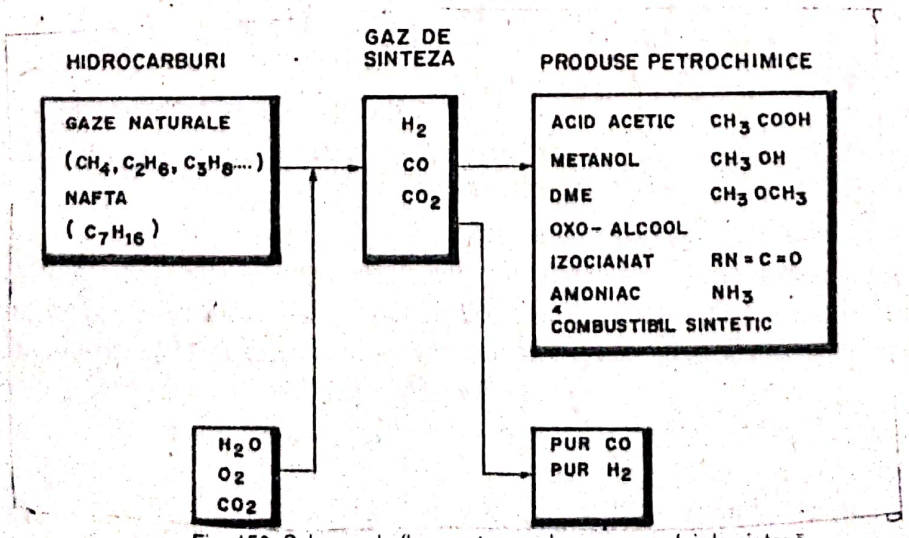


Fig. 150. Schema de flux pentru producerea gazului de sinteză

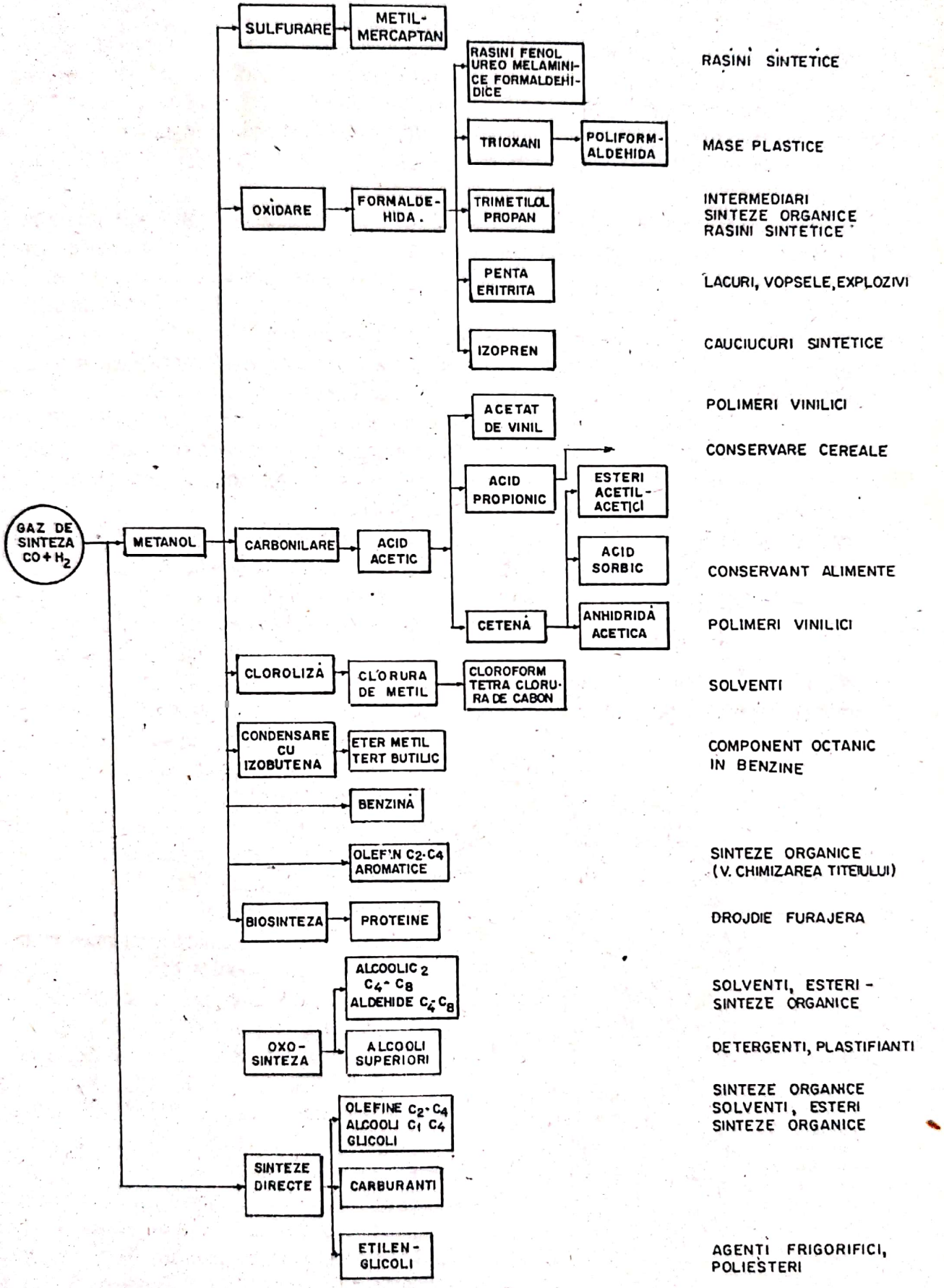


Fig. 151. Principalele direcții de chimizare a gazului de sinteză

Scanned with OKEN Scanner

Din gazele de sinteză se pot obține benzine sintetice și distilate medii, corespunzător reacției,

$$2\,H_2 + CO \rightarrow H_2O + -(CH_2)-.$$

Firma Shell a realizat un proces de sinteză a distilatelor medii care constă din următoarele trei faze: conversia gazului natural desulfurizat în gaze de sinteză prin oxidarea parțială; conversia gazelor de sinteză în lanțuri parafinice lungi printr-o versiune modernizată a procesului Fischer Tropsch; conversia lanțurilor lungi parafinice, printr-un proces de hidrocracare în petrol, motorină și nafta de calitate superioară și anume:

Petrolul - domeniu de distilare 150-250 °C, densitatea 750 kg/m^3, punct de cristalizare -47 °C, înălțimea flăcării fără fum > 100 mm.

Motorina - interval de distilare 250-360 °C, densitate 780 kg/m^3, pour point -10 °C, cifră cetanică de amestec : 75.

gaze de sondă, amestec gazos de hidrocarburi de tipul alcani și izoalcani, cu unul până la șase atomi de carbon în moleculă, care însoțesc țițeiul extras. Compoziția gazelor de sondă din țara noastră, în %vol, este: metan 71,6-80,6; etan 6,0-8,4; propan 4,4-7,1; butni 3.1-3,5; pentani 1,2-1,4; hexani 0,5-1,3; dioxid de carabon 3,6-6,8; hidrogen sulfurat 0,1. Hidrocarburile condensabile la temperatura obișnuită alcătuiesc fracțiunea denumită gazolină, formată din termenii C_4 (parțial), C_5 și C_6. După conținutul de gazolină, gazele de sondă pot fi sărace, când conțin mai puțin de 0,0134 l gazolină la m^3 de gaz, sau bogate, când au peste 0,0402 l/m^3. Separarea gazolinei din gazele de sondă se realizează prin diferite metode, ca: adsorbție selectivă, absorbție, comprimare, răcire înaintată etc. În amestec cu alte fracțiuni petroliere, gazolina intră în componența diferitelor tipuri de benzine. Gazele de sondă, după separarea gazolinei (dezbenzinare), sunt folosite drept combustibil gazos. Au puterea calorifică între 5200 și 6500 kcal/m^3. (21771 - 27214 kJ/m^3)

gaze lichefiate, substanțe care au temperatura critică egală sau mai mică de -10 °C. Substanțele cu temperatura critică sub -10 °C sunt gaze lichefiate puternic răcite, ca argonul, azotul, dioxidul de carbon, heliul, oxigenul, etilena, etanul, hidrogenul ș.a. În industrie se lucrează cu amestecuri de lichide, a căror presiune de vapori este suma presiunilor de vapori ale substanțelor pure care le compun, cu condiția ca să nu fie solubile între ele. Pentru acest din urmă caz, cantitatea de gaz solubil într-un lichid urmează legea proporționalității directe a concentrației gazului dizolvat, cu presiunea.

gaze naturale, amestecuri de hidrocarburi cu diferite structuri. Există gaze naturale din zăcăminte de gaze, unele din ele conținând metan (~ 99%), gaze asociate, gaze din zăcăminte cu hidrocarburi condensate (gaze condensate) și zăcăminte de hidrați solizi. În afară de metan și omologii acestuia gazele condensate mai contin hidrocarburi parafinice, naftenice și aromatice. În funcție de conținutul de hidrocarbuți C_{3+} gazele naturale se clasifică în : gaze naturale sărace, cu un conținut de condens (gazolină) sub 150 g/m^3; gaze cu un conținut intermediar de condens 150-200 g/m^3; gaze bogate care conțin peste 300 g/m^3 condensat. Gazele naturale din zăcămintele românești sunt gaze cu un conținut ridicat de metan. În multe țări există gaze naturale care conțin cantități apreciabile de hidrocarburi mai grele, N_2, CO_2, H_2S, COS, CS_2, mercaptani, tiofeni, He, Ar, H_2O. În fig.152 este dată producția mondială de gaze naturale și ponderea principalelor țari producătoare [110].

În tabelul 119 sunt date compozițiile unor gaze naturale și asociate din diferite zăcăminte, iar în tabelul 120 sunt date producțiile de gaze ale primelor 20 de țări din lume cu producțiile cele mai mari și ponderea lor în producția mondială de gaze naturale.

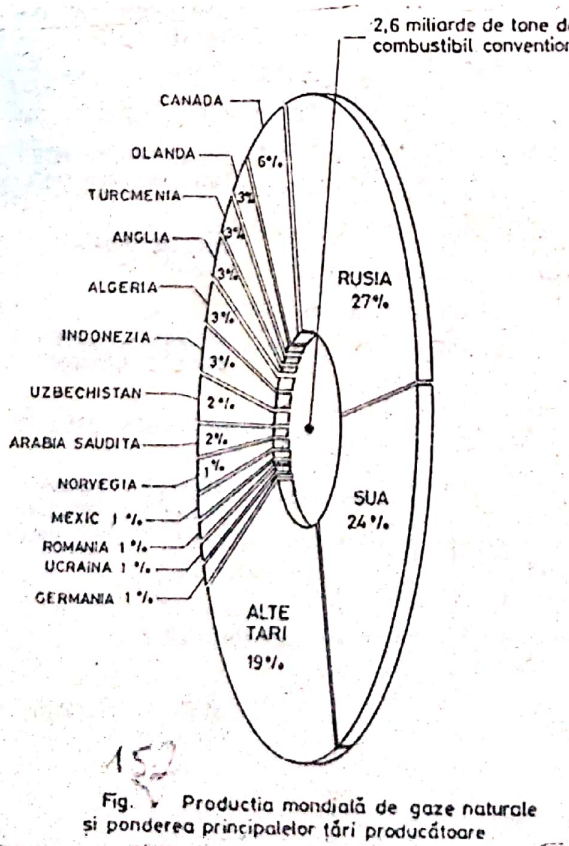


Fig. Producția mondială de gaze naturale și ponderea principalelor țări producătoare

Fig. 152. Producția mondială de gaze naturale și ponderea principalelor țări producătoare

Tabelul 119. **Compoziția unor gaze naturale și asociate %vol**

Zăcământul	Metan	Etan	Propan	izo- butan	normal butan	Σ_{i+n} butan	n și i-pentan	dioxid de carbon	alte gaze anorganice
România									
- Copșa Mică	99,6	0,4							
- Mărgineni	74	11	7,1			4,5	3,4		
- Bustuchin	91,6	3,8	1,6			1,3	1,7		
- Molnești	73,8	11,5	7,6	2,4	2,0		2,3	0,4	
- Berca	94,1	2,3	1	0,5	0,8		0,7	0,6	
- Urlați	83	4,8	5,8	1,7	2,5		1,8	0,4	
- Boldești	90	3,7	2,6	0,8	1,7		1	0,2	
- Băicoi	83,3	8,8	3,9			2	1	1	
- Gura Ocnitei	50,6 - 53,8	3,6 - 9,8	5,5 - 8,3	3,5	5,2		3,3 - 5,3	4,6 - 5,6	15,2 - 25,7
- Ciurești	86,6	7,1	3,2	0,6	0,9		0,8	0,8	-
- Băbeni	88	5,1	2,8	0,8	1		1,3	1	
- Iancu Jianu	77,5	12,2	6,4	1,1	1,5		1,3		-
- Gura Șuții	99,1	0,5	0,2			0,1	0,1	-	
- Câmpina	83,9	8	4,1			2,9	1,1	-	
- Cartojani	98	1,1	0,4			0,1	-	0,4	-
- Videle	98	0,8	0,4	0,1	0,1			0,6	
CSI									
- Oremburg	85,2	5,0	1,7			0,8	1,9	0,6	4,8 N_2+Gaze nobile
- Potâlsc Komi	84,5	7,4	2			0,6	0,3	0,1	5,1 N_2+Gaze nobile
- Romaschino	43,4	20,4	16,2	2	4,4		2	0,3	11,3
- Tuimazin	41,9	20	17,3			7,9	3,3		9,6
- Urengoi	85,31 - 97,88	0,82 - 5,81	5,31			2,05	0,18	0,21 - 0,44	1,09 - 0,9
	99	0,05	0,01			0,003	0,001	0,5	0,436
- Cecenia-Groznâi	30,8	7,5	21,5			20,4	C_5. 19,8		
Anglia									
- Serssex	93,2	2,9						3,9	
Azerbaijian									
- Baku	88,1	1,5	0,6			0,2	0,4	3,9	
Canada									
- Alberta	97,8	0,3					0,4		2,2
Franța									
- Lacq	70	3	1,4			0,6	0,4	10	15 H_2S
Iran	81	3,7				1,1		10	4,2
Kazakhstan									
- Karadag	93,4	2,2	1,4			1,1			1,9
Mexic									
- Mova New	0,1	0,1						93,3	6,5
SUA									
- Colorado	65,8	3,8	1,7			0,8	0,5		27,4
- Salt Lake	95	0,8	0,2			1,1			2,9
- Webb Texas	89,4	6	2,2			1,1	0,4		0,9

Scanned with OKEN Scanner

Zăcământul	Metan	Etan	Propan	izo- butan	normal butan	Σ_{i+n} butan	n și i-pentan	dioxid de carbon	alte gaze anorganice
Rep. Sud Africană - Devon	88,1	1,5	0,6			0,2			9,6
Ucraina - Crestianscoie	88,9	3,1	1,1			0,8	0,20		5,9 N_2+Gaze nobile
- Sebelinscoie	92,95	3,85	1,05			0,1	0,21	0,09	1,75
- Sebelinscoie	91,4	3,5	0,85			0,34	0,42	1,3	2,19
- Sebelinscoie	95,05	1,63	0,2			0,07	0.07	1,2	1,78
- Sebelinscoie	93,9	3,71	0,95			0,28	0,3	0,21	0,65
- Sebelinscoie	94,6	2,06	0,27			0,2	0,21	0,6	2,06
- Sebelinscoie	87,2	1,99	0,32			0,13	0,15	0,3	5,5 H_2S

Notă: în compoziția gazelor nu s-a menționat conținutul de apă, RSH și COS.

Tabelul 120. **Principalele 20 de țări producătoare de gaze (anul 1993) [62; 80; 110].**

	Producția, bilioane m^3	% din producția mondială
CSI	760,9	35,3
SUA	544,476	25,29
Canada	156,47	7,26
Olanda	85,51	3,97
Anglia	63,18	2,93
Indonezia	53,272	2,47
Algeria	50,591	2,35
Mexic	37,115	1,72
Arabia Saudită	32,125	1,5
Iran	28,818	1,34
Norvegia	24,803	1,15
Emiratele Arabe	24,333	1,13
Venezuela	22,285	1,1
România	21,32	0,99
Malaezia	20,739	0,96
Italia	19,304	0,89
Germania	17,701	0,82
Argentina	17,282	0,80
China	16,56	0,77
Total primele 20 de țări producătoare	1,996.784	92,74
Alte țări	156,272	7,26
Total	2153,056	100%

Rezervele mondiale de gaze sunt estimate la 130 Tm^3 - 140Tm^3 [62]. Rezervele mondiale de gaze identificate 137370,5 bilioane mc. [80; 110]. Gazele naturale au o putere calorifică de 34,3 MJ/m^3, constituind un combustibil principal (casnic, industrial, pentru centrale termo-electrice), cât și o materie primă valaoroasă pentru sinteze organice. Din categoria surselor primare de energie, cererea de gaze naturale crește cu cca 2,9% pe an în Europa de Vest și se prognozează ca în anul 2010 să ajungă la 500 bilioane m^3 (echivalentul a 410 milioane de to de țiței) [81]. Din 100 mc de gaze naturale, se poate produce 1 baril (159 l) de metanol. Producția mondială de gaze se prognozează să ajungă la 2,4-2,5 Tm^3 în anul 2000.

Scanned with OKEN Scanner

gaze naturale lichefiate (GNL), gaze naturale care se lichefiază și depozitează la temperaturi scăzute în vederea transportului de la producător la consumator (la distanțe mari peste ocean). Există în lume peste 1500 de instalații pentru lichefierea gazelor naturale. O instalație de lichefiere a gazelor naturale constă din: o secție pentru recuperarea C_2, și obținerea gazului sărac. În mare majoritate sunt instalațiile care folosesc turboexpandere criogenice. În funcție de compoziția gazelor, acestea sunt supuse unor procese de purificare pentru îndepărtarea H_2S, CO_2, apei, urmelor de mercur etc., după care sunt lichefiate. În fig. 153 se prezintă schema de flux a unei instalații de lichefiere și de tratare a gazelor naturale.

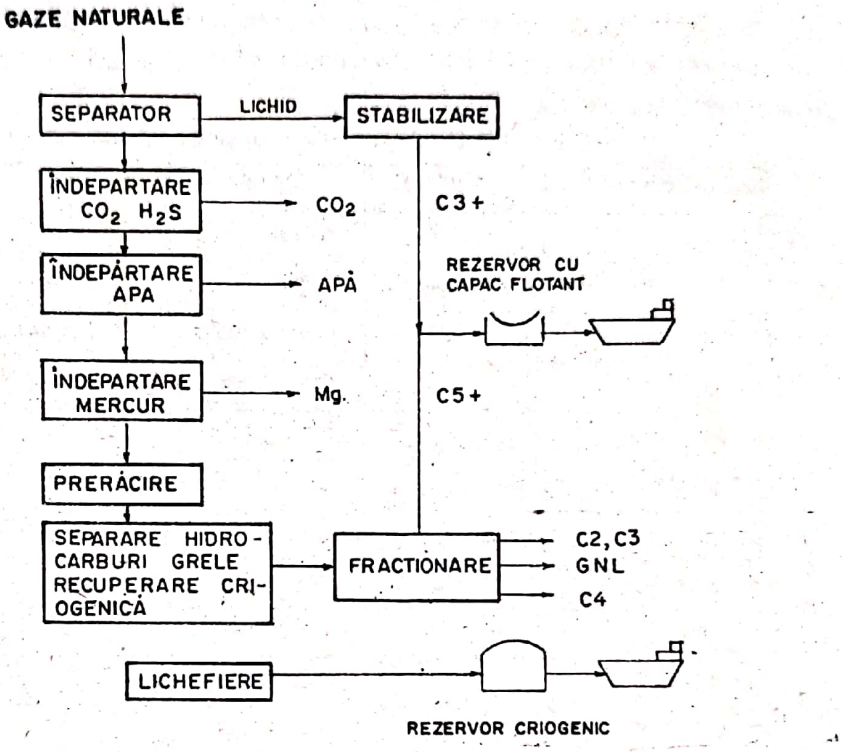


Fig. 153. Schema de flux a unei instalații de lichefiere a gazelor naturale (GNL) [62].

În cazurile în care gazele naturale conțin impurificatori (sulf, urme de mercur, CO_2, apă) sunt tratate cu adsorbanți și prin diverse procese fizico-chimice, pentru a îndeplini condițiile de calitate pentru utilizatori. Pentru satisfacerea vârfurilor de consum, gazele naturale se depozitează în rezervoare subterane special construite (în domuri de sare sau în caverne special amenajate). [82;]

gaze nobile. elemente ale grupei a VIII-a din sistemul periodic al elementelor. În natură se formează ca urmare a diferitelor procese nucleare. Aerul conține $5{,}24 \cdot 10^{-4}$%vol He; $1{,}82 \cdot 10^{-3}$%vol Ne; 0,939% Ar; $1{,}14 \cdot 10^{-4}$% Kr; $8{,}6 \cdot 10^{-6}$% Xe; $6 \cdot 10^{-2}$% Rn. Atomii gazelor nobile au completi electronii orbitalilor exteriori (S^2 pentru heliu și S^2p^6 pentru ceilalți) ceea ce și explică reactivitatea scăzută a gazelor nobile. În tabelul 121 sunt date principalele caracteristici ale gazelor nobile.

Tabelul 121. **Proprietățile gazelor nobile** [48]

Caracteristici	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
nr. atomic z	2	10	18	36	54	86
masă molară	4	201,79	39,95	83,8	131,29	222
grad de oxidare	-	-	-	-2	-2, +4	+2, -4
					+6, +8	+6, -8
rază Van der Waals nm	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,214
Rază covalentă nm	0,04-0,06	0,070	0,095	0,110	0,130	0,14-0,15
Energie de ionizare kJ/mol	2372,32	2080,66	1520,57	1350,75	1170,35	1037,07
Energie de ionizare kJ/mol	5250,49	3963,52	2665,83	2351,30	2050,26	-
punctul triplu K	3,15(^{3}He)	24,66	83,81	115,78	161,36	-
t, K	4,215(^{3}He)	27,07	87,29	119,50	165,05	208

gaze petroliere, sunt gazele care se separă în procesele de prelucrare a țițeiului, a gazolinei și cele care se formează în procesele secundare de conversie (cocsare, cracare, hidrocracare, piroliză, reducere de vâscozitate, reformare etc). Compoziția gazelor depinde de compoziția țițeiurilor, a gazolinelor iar în cazul proceselor secundare de prelucrare, de catalitatea materiilor prime prelucrate, de parametrii de operare, de activitatea și selectivitatea catalizatorilor folosiți.

gaze petroliere lichefiate, sunt hidrocarburi gazoase C_2-C_4, care sunt lichefiate prin creșterea presiunii și/sau coborârea temperaturii. Amestecuri de propan-butan se comercializează sub denumirea de aragaz. Presiunile de vapori în funcție de temperatură se modifică în funcție de compoziția GPL. În tabelul 122 sunt date unele condiții de calitate privind puritatea acestora

Tabelul 122. **Condiții de calitate privind puritatea unor GPL**

Gazul petrolier lichefiat	Puritate	Sulf total	R·SH	H_2S
propan	min 92%	max 100 mg/m^{3}N		
Propilenă	90% (din CC)	max 0,01		
Propilenă	92%	max. 0,0005%		
Propilenă	99%	max. 0,0005 %		
Propilenă	99,5%	max. 0,005 %		
Propan-propilenă	*	*	max 40 mg/m^{3}N	max 300 mg/m^{3}N
izo-butan	*	*	max 35 mg/m^{3}N	
normal-butan	90%	max. 100 ppm		
normal-butan	92%	max. 50 ppm		
normal-butan	94%	max. 100 ppm		
Fracție C_5	*	max. 40 ppm		
izo-pentan	*	max. 200 mg/m^{3}N		
normal pentan	*	max. 40 ppm		
Aragaz (v. aragaz)		max 500 mg/m^{3}N	max. 50 mg/m^{3}N	

Notă: STAS-urile prin care sunt stabilite condițiile de calitate (8723-70; 8722-70; 8237-79; 9756/79; 66-78; 1113-79). Acestea se revizuiesc periodic și pentru siguranță se vor consulta ultimele ediții ale STAS-urilor.

*) Diferă în funcție de utilizare.

În fig. 154 este dată evoluția cererilor de GPL-pe plan mondial.

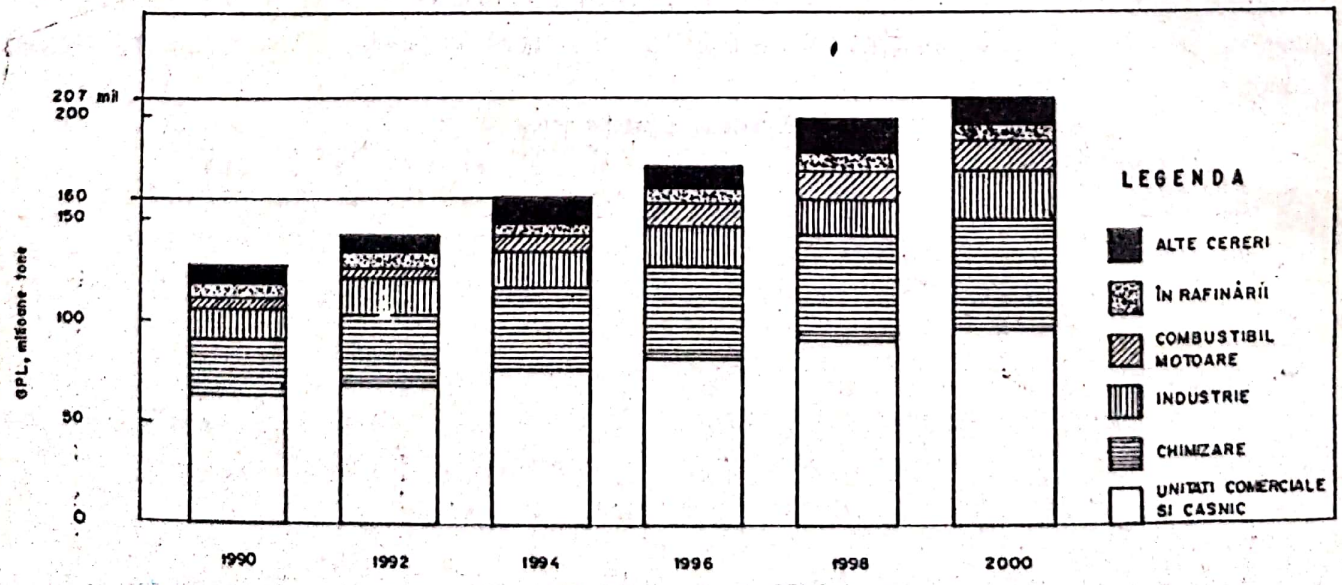


Fig. 154. Evoluția cererilor de GPL în lume

Scanned with OKEN Scanner

gazeificare proces de oxidare parțială a unor reziduuri petroliere și a combustibililor solizi (cărbune, șist) rezultând, în principal CO și H_2. Pentru oxidare se folosește în principal O_2:

$$C + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CO \quad \Delta H = -109{,}4\ kJ/mol;$$

În cazul folosirii CO_2 reacția principală:

$$C + CO_2 \rightarrow 2\ CO \quad \Delta H = +172{,}5\ kJ/mol;$$

iar în cazul folosirii aburului:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad \Delta H = +131{,}5\ kJ/mol.$$

În paralel au loc o serie de alte reacții, ceea ce face ca în gazele de sinteză să existe CO_2, H_2O, CH_4, în cazul folosirii aerului N_2. Datorită prezenței S și N în cărbune, sub forma unor heterocompuși, se formează H_2S și NO_2. Temperatura la care se realizează oxidarea parțială necatalitică este de peste 900 °C.

gazolină, amestec de hidrocarburi lichide ușoare, obținută din gazele asociate prin dezbenzinarea acestora. Au densități cuprinse între 0,600-0,750 și intervale de distilare cuprinse de regulă între 130-170 °C. Analizele diferă de la zăcământ la zăcământ, și unele gazoline prelucrate în rafinăriile noastre conțin ~ 1% etan; 4-8% propan; 5-10% izobutan; 15-25% normal-butan; 10-12% izopentan;12-15% n-pentan 1,1-1,6 C_{6+}. În tabelul 123 sunt date analizele unor fracțiuni din gazolinele de Moldova și Muntenia.

Tabelul 123. **Analizele unor fracțiuni de gazoline de Moldova și Muntenia**

Caracteristici	Temperatura de separare a fracțiunilor °C				
	până la 65	65-95	95-120	120-150	peste 150
Moldova					
Randament, % în greutate	71,3	15,4	8,0	3,2	1
Densitate, d_4^{20}	-	0,707	0,739	0,752	0,8
Cifra octanică motor	-	66,4	59,5	43,5	32
Sulf, %	-	0,009	0,012	0,015	0,1
Azot, %	-	0,002	0,003	0,007	0,001
Aromatice, %	-	3	8	12	120
Naftene, %	-	50	52	48	140
Parafine,%	-	47	40	40	74
Muntenia					
Randament, % în greutate	65,4	22,6	7,9	3,1	0,9
Punct de anilină, °C	-	52,8	50,4	50,4	-
Aromatice, %	-	4	9	17	-
Naftene, %	-	41	46	33	-
Parafine, %	-	55	45	50	

Există zăcăminte din care condensatul recuperat conține și hidrocarburi cicloparafinice și aromatice cu final de distilare ce depășește 300 °C. Gazolinele sunt importante surse de materii prime petrochimice, GPL și componenți pentru fabricarea benzinelor auto.

gazometru, utilaj destinat depozitării gazelor. Există gazometre care lucrează la o mică suprapresiune (4-5 kPa) și gazometre care lucrează la presiuni ridicate (până la 3 MPa). Gazometrele se clasifică în gazometre umede - la care etanșarea se asigură de regulă cu apă și gazometre uscate, la care etanșarea se asigură cu garnituri.

gel, sistem coliodal coerent, solid, tridimensional cu mare suprafață activă. Poate fi umed (liogel) sau uscat (xerogel). Se folosesc ca adsorbanți și ca suporturi pentru diferite mase catalitice (silicagelul, alumina, diatomitul etc). Unele geluri prezintă elasticiate la tracțiune și la răsucire.

Scanned with OKEN Scanner

gheață, stare solidă a apei, cristalizează în sistemul hexagonal, t_t = 0 °C la 760 mm Hg; d = 0,9175. Prezintă fenomenul de polimorfism și apare în funcție de presiune și temperatură, în mai multe forme polimorfe cu densitate mai mare decât unitatea. În tabelul 124 sunt date formele polimorfe ale gheții.

Tabelul 124. **Formele polimorfe ale gheții**

Forma polimorfă	t_t (°C)	Presiune (atm.)	d
Gheața I	0	1	0,9175
II	-31	300	1,12
III	-22	2100	1,03
V	-24,3	3400	1,09
VI	+0,16	6175	1,13
VII	192	32000	1,5
(Forma IV este puțin probabilă)			

Glicerină (Propantriol 1,2,3), $CH_2OHCHOHCH_2OH$, M = 92,09, lichid vâscos, fără culoare, cu gust dulceag, fără miros, t_t = 17,9 °C, t_f = 290 °C (cu descompunere parțială), d_4^{20} = 1,260, n_D^{20} = 1,470, η = 1450 mPa·s (20 °C), ν = 63 mN/m (20 °C), $\Delta H°_{top}$ = 18,49 J/mol, $\Delta H°_{vap}$ = 76,13 J/mol (195 °C), $\Delta H°_{for}$ = -659,76 J/mol, $S°_{298}$ = 204,89 J/(molK).

glicoli, alcandioli, alcooli alifatici saturați cu formula generală $C_nH_{2n}(OH)_2$. Grupele OH în moleculă se pot afla legate la un singur atom de carbon (vicinali) la doi atomi vecini (gemelli) ș.a.m.d. În tabelul 125 sunt date principalele caracteristici ale unor glicoli.

Tabelul 125. **Principalele caracteristici ale unor glicoli**

Denumire	Formule	M	t_{cong}, °C	t_f, °C	d_{20}^{20}	n_D^{20}	t_{inf}, °C	Temp., °C la care începe să se descompună
Etilen glicol	$HOCH_2CH_2OH$	62,07	-12,7	197,6	1,116	1,4316	120	
Dietilenglicol	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	106,12	-7,8	245,8	1,118	1,4474	135	165
Trietilenglicol	$HO(CH_2CH_2O)_3H$	150,18	-4,3	288	1,126	1,4561	154	206,5
Tetraetilenglicol	$HO(CH_2O)_4H$	194,2	-6,2	307,8	1,125	1,4598	174	2379
Propilen-glicol (1,2)	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	76,10	-60	187,3	1,034	1,4329	-107	
Propilen-glicol (1,3)	$HOCH_2CH_2CH_2OH$	76,10	-30	214,8	1,055	1,4389	-	
Butandiol (1,2)	$CH_3CH_2CH(OH)CH_2OH$	90,12	-	192	1,006	1,4391 (18 °C)	40	
Butandiol (1,3)	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$	90,13	-77	207,5	1,006	1,4410	109	
Butandiol (1,4)	$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	90,12	20,2	228	1,017	1,4461	121	
Pentandiol (1,5)	$HOCH_2(CH_2)_3OG$	104,15	-15,6	242,4	0,992	1,4489	-	

Soluțiile glicolilor cu apă se folosesc în procese de extracție a hidrocaraburilor aromatice și ca antigel pentru răcirea motoarelor pe timp de iarnă. În fig. 155 sunt date temperaturile de îngheț ale soluțiilor de glicoli-apă [19].

Scanned with OKEN Scanner

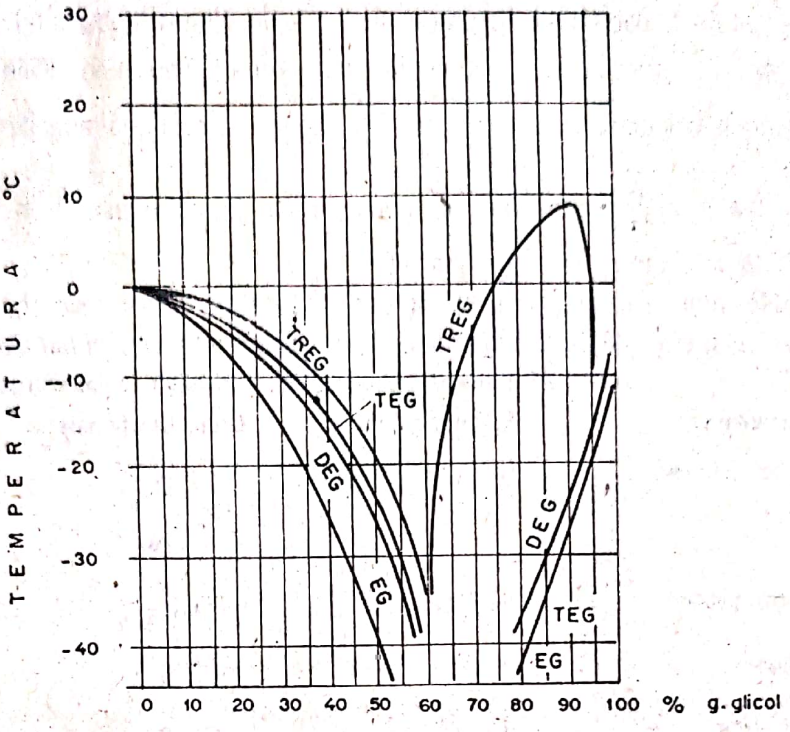


Fig. 155. Temperaturile de înghet ale soluțiilor de glicoli-apă [19]
EG - ETILEN GLICOL; DEG - DIETILEN GLICOL; TEG - TRIETILEN GLICOL; TREG - TETRAETILEN GLICOL.

golire rapidă. sistem de evacuare a produselor inflamabile și explosive din instalații, în cazul unor accidente tehnice într-un vas, bazin sau sistem de siguranță.

gradul de adâncire a prelucrării țițeiului reprezintă un indicator de comparație între rafinării (% din totalul de țiței prelucrat transformat în produse comerciabile mai puțin % de păcură rezultat prin prelucrare). Există tendința ca acesta să depășească 90%.

grafit. formă naturală alotropică a cărbunelului, cea mai stabilă, în condiții obișnuite. Structură cristalină hexagonală (a=0.24612 nm, c=0,67079 nm), z=4, densitatea teoretică 2,267 g/cm^3. În figura 156 este dată rețeaua cristalină a grafitului.

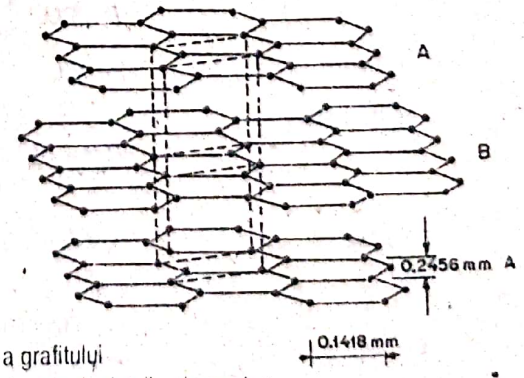


Fig. 156. Rețeaua cristalină a grafitului
A,B. straturi de carbon. Punctat este reprezentat nucleul cristalin elementar.

gram atom. V. atom gram.

gram moleculă, este acea cantitate a unei substanțe, greutatea căreia exprimată în grame este egală cu masa molară (greutatea moleculară) a substanței respective.

Scanned with OKEN Scanner

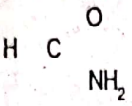
greutate specifică, ponderitatea, raportul dintre greutate și volum, greutatea unității de volum la temperatura "t". $\gamma_t = \frac{G}{V_t}$; în care: G - greutatea în Newtoni; V - volumul în m.c. Greutatea specifică depinde de accelerația gravitației "g" și poate fi exprimată ca produsul dintre densitatea substanței ρ și accelerația gravitației (g). $\gamma = \rho_s \cdot g$; în care: ρ_s - densitatea substanței la temperatura t. Pentru condițiile standard, greutatea specifică a oricărui gaz poate fi calculată cu relația: $\gamma = \frac{M}{22,4}$ kg/m^3. Greutatea specifică a amestecurilor de gaze se calculează cu relația: $\gamma_t = \sum_{n}^{1} x_i \gamma_i$; în care: x_i - concentrația componentului "i" în %vol; n_i - greutatea specifică a componentului "i" la presiunea p și temperatura "t"

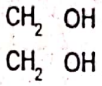
grupe funcționale, atom sau grupe de atomi, care determină proprietățile chimice ale compușilor aparținând clasei respective. În tabelul 126 se dau în ordine alfabetică grupele funcționale ale principalilor compuși organici.

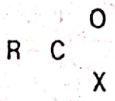
Tabelul 126. **grupele funcționale ale principalilor compuși organici.**

Denumirea	Formula generală	Grupa funcțională
Acizi carboxilici	R—COOH	—C(=O)OH
Acizi sulfonici	R—SO_3H	—SO_3H
Alcooli	R—OH	—OH
Aldehide	R—CHO	—C(=O)H
	grupa carbonil legată de un radical hidrocarbonat oarecare și de un atom de hidrogen	
Alil		CH_2=CH—CH_2—
	radical hidrocarbonat monovalent derivat de la propenă	
Amide primare	R—$CONH_2$	—C(=O)NH_2
Amide secundare	R—CO, R—CO >NH	
Amide terțiare	R—CO, R—CO >N—COR	
Amine	R—NH_2	
Benzamidă	C_6H_5—C(=O)NH_2	
Cetene	R—CH=C=O	
	Compuși organici alifatici nesaturați de tip carbonilic, care au în structura lor un atom de carbon care face parte simultan dintr-o grupare carbonil și dintr-o dublă legătură.	
Cetone	R—C(=O)—R	>C=O
	grupa carbonil legată la doi radicali hidrocarbonați	

Scanned with OKEN Scanner







Denumirea	Formula generală	Grupa funcțională
Efiri	—COOR	
Eteri	—OR	
Etil	CH_3—CH_2—	
	radical hidrocarbonat aciclic monovalent	
Fenoli	ArOH	grupa hidroxil este legată direct de un radical aril
Formamidă	H C(=O)NH_2	
Glicoli	monoetilen glicol	CH_2 OH CH_2 OH
	alcool alifatic, saturat, dihidroxilic	
Halogenură acidă	R C(=O)X	
Hidroperoxizi	ROOHX	clor, brom
	HO—R—COOH	
Hidroxiacizi	Compuși organici bifuncționali care conțin în molecula lor grupări carboxil —COOH și hidroxil —OH legate de un radical hidrocarbonat.	
Metil	—CH_3 · radical monovalent care derivă teoretic de la metan prin	
Nitrili	R—C≡N	—C≡N
	compuși organici care conțin în molecula lor una sau mai multe grupări funcționale cian —C≡N	
Peroxizi	R—O—O—R	—O—O—
Săruri	—COOM	

gudron. produs rezidual rezultat în urma distilării în vacuum a păcurii cât și a distilării altor materii organice.
gudron de huilă. lichid vâscos, negru, uleios, rezultat la distilarea cărbunelui. Prin distilarea și purificarea sa se obțin: benzen, toluen, xileni, fenol, naftalină, crezoli, antracen etc. Ca reziduu rămâne smoala.

Scanned with OKEN Scanner

halogeni, denumire dată elementelor din grupa VII-a principală: fluor, clor, brom, iod și astatin. În tabelul 127 sunt date principalele caracteristici ale halogenilor.

Tabelul 127. **Principalele caracteristici ale halogenilor.**

	F	Cl	Br	I	At
Nr. Z în tabela elementelor	9	17	35	53	85
Masa atomică	18,9984	35,453	79,904	126,9044	(210)
Rază ionică X^-, nm	0,119	0,167	0,182	0,216	–
Distanța dintre nuclee în moleculă, nm	0,14165	0,1988	0,228107	0,206	–
Energia de disociere a moleculelor kJ/mol	158	239,2	190,1	148,8	~114
Enegia de ionizre $X^o \rightarrow X^+$ kJ/mol	1681	1256	1142	1008	914
Afinitate la electron X, eV	3,45	3,61	3,37	3,08	–
Electronegativitate după Poling	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
temperatură de topire °C	-219,70	-101,03	-7,25	113,6	244
temperatură de fierbere °C	-188,20	-34,10	59,2	185,5	309
densitate g/cm^3	1,5620 (196 °C)	1,5649 (-35 °C)	3,1055 (25 °C)	3,79 (20 °C)	–

Se dizolvă în apă, cu excepția fluorului. Se întrebuințează în Industria coloranților, a medicamentelor, clorul la fabricarea HCl, a cloroformului, tetracloruri de carbon, la percolare și la dezinfectarea apei de consum, având o acțiune eficientă de sterilizare. Halogenii sunt compuși poluanți ai atmosferei care se combină cu ozonul (care reține undele ultraviolete dăunătoare vieții).

halogenuri - combinații ale halogenilor cu alte elemente, metale și nemetale.

heterociclu - aranjament structural ciclic, alcătuit din atomi de carbon și din unul sau mai mulți atomi de elemente organogene, care au calitatea de a fi cel puțin bicovalente. Compușii heterociclici se clasifică în următoarele trei grupe: saturate, nesaturate și aromatice.

heterocicluri aromatice - sunt cicluri aromatice care conțin și alte elemente decât carbon și hidrogen; se caracterizează prin aceea că au proprietățile specifice hidrocarburilor aromatice (V. benzen).

Hexan, hidrocarbură saturată din seria alcanilor cu șase atomi de carbon în moleculă. Se folosește ca solvent. Principalele proprietăți ale hexanului solvent sunt date în tabelul 128.

Tabelul 128. **Proprietățile hexanului solvent**

densitatea la 20 °C, g/cm^3	0,685
inițial de fierbere, °C min	65
distilă 98%, °C max.	75
reziduu max	1% gr
indice de brom, mg Br/100 ml max	40
sulf max	4 ppm
aromatice max	0,4% gr
Ciclohexan max	1,5 % gr
Metil-ciclopentan și ciclohexan max	18 % gr
testul cu $TiCl_4$ pentru deshidratare	rezistă
conținutul de apă max	610 ppm

(v. hidrocarburi)

hidratare, interacțiunea dintre o substanță cu apa, caracterizată prin aceea că apa se leagă de particulele initiale ale substanței, integral. Procesul de hidratare se poate realiza în două moduri: fără desfacerea legăturilor

Scanned with OKEN Scanner

moleculei de apă (ca de exemplu, hidratarea ionilor în soluție) sau prin desfacerea legăturilor moleculei de apă și în continuare legarea particulelor formate la molecula inițială a substanței, de exemplu $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$.
Prin hidratarea hidrocarburilor nesaturate se obțin compuși oxigenați conform reacțiilor:

$$RCH{=}CH_2 + H_2O \rightleftharpoons RCH(OH)CH_3$$
$$RCH{=}CH + H_2O \rightarrow RCH_2CHO$$

Hidratarea catalitică a alchenelor C_2–C_3 se realizează cu catalizatori acizi de fosfor. Reacțiile de hidratare sunt exoterme pentru hidratarea etilenei 40-46 kJ/mol și pentru hidratarea propilenei 56 kJ/mol (în condiții standard). În procesul de hidratare a propilenei pentru producerea alcoolului izopropilic se folosesc drept catalizatori sulfocationiți.

hidrați *1.* Formă de existență a ionilor în soluție apoasă; *2.* Compus format în procesul de legare a apei la molecule, atomi sau ioni (ca de exemplu: $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$; $CCl_3{-}C(=O)H \cdot H_2O$).

hidrazină, $H_2N{-}NH_2$, compus al azotului cu hidrogenul cu proprietăți puternic reducătoare.

hidrocarboxilare, reacțiile hidrocarburilor nesaturate cu oxidul de carbon și cu apa.

$$\left.\begin{matrix} RCH{=}CH_2 \\ RC{\equiv}CH \end{matrix}\right\} + CO + H_2O \longrightarrow \begin{cases} RCH_2CH_2COOH \\ RCH{=}CHCOOH \end{cases}$$

Produsele obținute în urma reacțiilor de hidrocarboxilare a hidrocarburilor nesaturate sunt acizi.

hidrocarburi, compuși organici alcătuiți din carbon și hidrogen (indiferent de numărul de atomi din care se compun și de legăturile lor în cadrul moleculei). Hidrocarburile se clasifică după natura lanțului hidrocarbonat și după legăturile dintre atomii de carbon în clasele prezentate în figura 157:

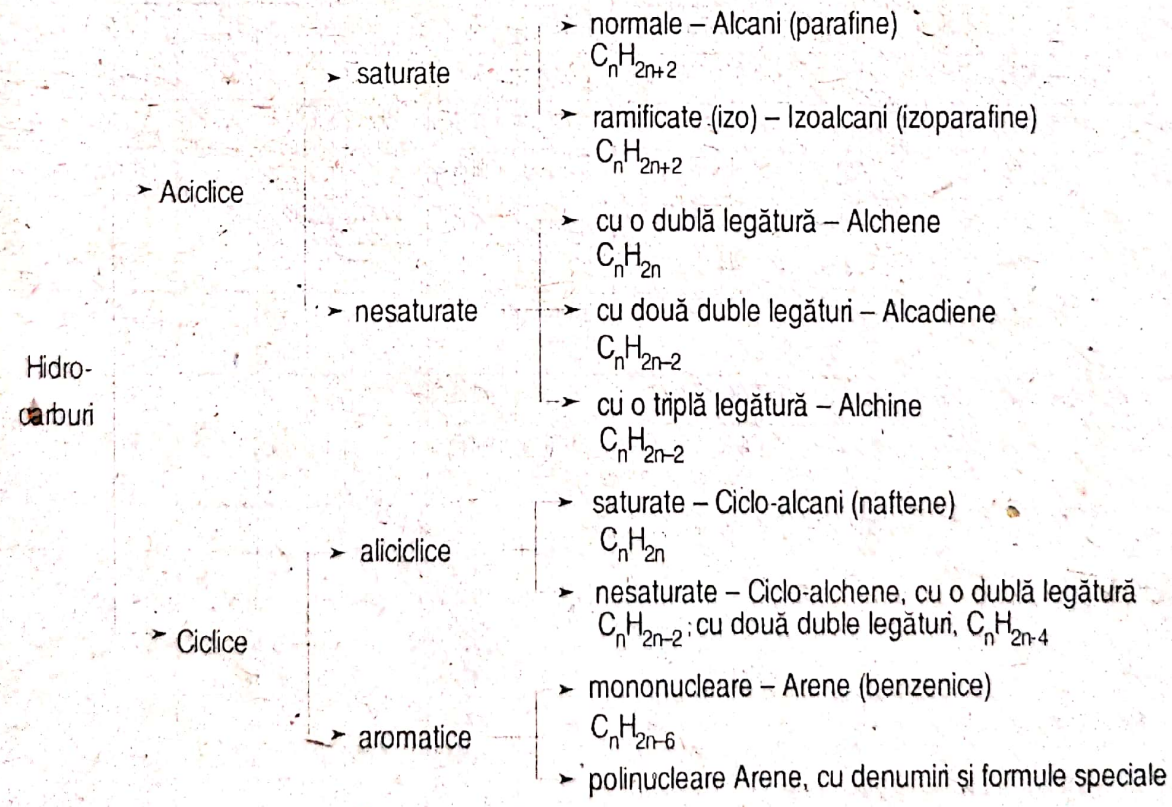


Fig. 157. Clasificarea hidrocarburilor

În țiței se găsesc următoarele clase de hidrocarburi: normal și izo alcani; cicloalcani: mono, bi și policiclice; aromatice: mono, bi și policilice; cu structură mixtă (parafino-naftenice, nafteno-aromatice, parafino-nafteno -aromatice). Distribuția claselor de hidrocarburi în țiței și respectiv în fracțiile petroliere depinde de caracteristicile și proveniența țițeiului (v. țiței)

hidrocarburi aciclice saturate, în structura lor există numai legături simple de tip C–C și C–H. În cazul în care

lanțul de atomi de carbon este liniar hidrocarburile se numesc alcani normali. În tabelul 129 sunt date proprietățile unor hidrocarburi aciclice saturate normale.

Tabelul 129. **Proprietățile unor hidrocarburi aciclice saturate cu structura normală** [34;48;63;70;95;103;107;111;123;124]

Denumire	Formulă empirică	Masă molecular ă	Densitate, d_4^{20}, g/cm³	Temperaturi, °C la 760 mm Hg			Presiune critică MPa	Densitate critică kg/mc	n_D^{20}	t_{aprind} °C	$t_{autoapr}$ °C
				fierbere	topire	critică					
Metan	CH_4	16.043	$d_4^{-164} = 0.415$	-161,49	-182,48	-82,4	4,6377	160,4		-187,9	537,8
Etan	$CH_3–CH_3$	30,069	$d^{-100} = 0,326$	-88,63	-183,2	32,27	4,878	203,2		-152	472
Propan	$CH_3–CH_2–CH_3$	44,097	0.5005	-42,07	-187,6	96,8	4,.34	220.2		-105	547
Butan	$CH_3–(CH_2)_2–CH_3$	58.123	0,5788	-0,5	-138,35	152,01	3,675	228	1.3326	-60	405
Pentan	$CH_3–(CH_2)_3–CH_3$	72,15	0,6262	-129,72	36,07	196,7	3.369	231,9	1,3574	-50	258
Hexan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	86,177	0.6594	68,74	-95,32	234,8	3,10	234	1.3749	-2	234
Heptan	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	100,2	0,6838	98,43	-90,61	266,8	2,77	234.3	1.3876	-17	
Octan	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	114,224	0,7026	125,667	-56,798	296,2	2,464	235.0	1.3974	13	220
Nonan	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	128,26	0,71763	150,798	-53,519	322	2,30	236	1.40542		
Decan	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	142.28	0,7301	174,123	-29,661	344,4	2.036		1.41189	47	208
Undecan	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	156,31	0.740	195,8	-25,6	367,9	202				
Dodecan	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	170,33	0,749	214,5	-9,6				1.4221	74	204
Tridecan	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	184,37	0,757	234	-6,0						
Tetradecan	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	190.4	0,763	252,5	+5,5				1,4289		
Pentadecan	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	212,42	0,769	270,5	9,7				$1,431^{25}$		
n Hexadecan*	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	226	0,7734	287	18,1	452	1,45		1,4345		
n Heptadecan	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$	240,48	0,7779	303	18,5				$1,4335^{28}$		
n Octadecan	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	252,4838	$0,7768^{28}$	317	28,2	477	1,32		1.4367		
n Nonadecan	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$	268,55	0.7744 la 32°C	331,7	30				$1.4367^{41,5}$		
n Eicosan	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	282,53	0,7889	345,3	36,5				1.4426 la 50 °C		
n Heneicosan	$CH_3(CH_2)_{19}CH_3$	296,58	0,7783 la 40°C	358,4	40,2				$1,4344^{45,3}$		
n Docosan	$CH_3(CH_2)_{20}CH_3$	310,58	0,7749 la 50°C	370	44,9				$1,4435^{25}$ (subrăcit)		
n Tricosan	$CH_3(CH_2)_{21}CH_3$	324,61	0,7785 la 47,7°C	382	47,4						
n Tetracosan	$CH_3(CH_2)_{22}CH_3$	338,67	0,7501 la 100°C	394	51,9						
n Pentacosan	$CH_3(CH_2)_{23}CH_3$	352,69	0,7523 la 100°C	405	53,2						
n Hexacosan	$CH_3(CH_2)_{24}CH_3$	366,72	0,7555 la 100°C	416	57						
n Heptacosan	$CH_3(CH_2)_{25}CH_3$	380,75	0,7796 la 59,5°C	427	59,5				$1,43453^{70}$		
n Octacosan	$CH_3(CH_2)_{26}CH_3$	394,77	0,7596 la 100°C	431	61,3						
n Nonacosan	$CH_3(CH_2)_{27}CH_3$	408,8	0,763 la 100°C	437	63,4				1,4536 la 70 °C		
n Triacontan	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$	422,83	0,7795 la 70°C	442	65,9						
n Hentriacontan	$CH_3(CH_2)_{29}CH_3$	436,86	0,7827 la 70°C	447	67,3						
n Tetracontan	$CH_3(CH_2)_{38}CH_3$	563,05	0,8097 la 90°C	466,2	80,8				1,4593		

notă: *(Cetan)

Scanned with OKEN Scanner

În cazul în care lanțul de atomi de carbon este ramificat hidrocarburile se numesc izoalcani, generând izomeria de catenă. În tabelul 130 sunt date proprietățile unor hidrocarburi izoalcani.

Tabelul 130. **Proprietățile unor hidrocarburi aciclice saturate cu structură ramificată**

Denumire	Formula empirică	Masă molecu lară	Densitate, d_4^{20}, g/cm³	Temperaturi, °C la 760 mm Hg			Presiune critică MPa	Densitate critică kg/mc	n_D^{20}	t_{inf} °C	t_{aa} °C
				fierbere	topire	critică					
2-Mettil-propan izo-Butan	$i C_4H_{10}$	58,124	0,5572	-11,73	-159,6	134,98	3,534	221	$1,3514^{25}$		462,2
2 Metil-butan	$i C_5H_{12}$	72,1	0,197	27,85	-155,89	187,39	3,381	234	1,3537	-52	427
2,2 Dimetil-propan (Neopentan)	$i C_5H_{12}$	72,14	0,591	9,503	-16,55	160,75	3,199	237,7	1,342		450
2 Metil-pentan (izo-Hexan)	$i C_6H_{14}$	86,2	0,6532	60,27	-153,7	228	3,09		1,3715	-34	307
3-Metil-pentan	$i C_6H_{14}$	86,2	0,6643	63,28	-111,76	228,3	3,03		$1,3744^{15}$		
2,3 Dimetil-butan (Diizopropil)	$i C_6H_{14}$	86,2	0,66164	57,89	-128,40	210,3	3,13	241	1,3730	-29	420
2,2 Dimetil-butan (Neohexan)	$i C_6H_{14}$	86,2	0,6492	49,74	-99,87	212,5	3,13		1,36875	-48	425
2 Metil-hexan	$i C_7H_{16}$	100,2	0,6786	90,05	-118,27	257,8	2,80		1,3849		
3 Metil-hexan	$i C_7H_{16}$	100,2	0,6871	91,85	-119,4	257,7	2,87		1,3886		
3 Etil-pentan	$i C_7H_{16}$	100,2	0,6982	93,48	-118,6	264,4	2,87		1,3934		
2,2 Dimetil-pentan	$i C_7H_{16}$	100,2	0,6739	79,20	-123,81	245,8	2,87		1,3822		
2,3 Dimetil-pentan	$i C_7H_{16}$	100,2	0,6951	89,78	-128,2	258,8	2,39		1,3920		
2,4 Dimetil-pentan	$i C_7H_{16}$	100,2	0,6727	80,50	-119,24	247,2	2,87		1,3815		
3,3 Dimetil-pentan	$i C_7H_{16}$	100,2	0,6933	86,06	-134,46	252,5	2,80		1,3909		
2,2,3 Trimetil-butan (Triptan)	$i C_7H_{16}$	100,2	0,6901	80,88	-24,93	248,6	2,98		1,3894		
2,2,4 Trimetil-pentan (izo-octan)	$i C_8H_{18}$	114,14	0,699	99,24	-107,38	271,1	2,58		1,39145	-9	430
3 Etil-hexan	$i C_8H_{18}$	114,23	0,7169	118,9		288	2,5		1,4016		
2,5 Dimetil-hexan	$i C_8H_{18}$	114,23	$0,698_4^{17,5}$	108,4	-91,3	276,4	2,5		$1,39398^{17,5}$		
4 Metil-heptan	$i C_8H_{18}$	114,23	0,70463	117,71	-120,9				1,3978		
2 Metil-tricosan	$i C_{24}H_{50}$	338,64	0,7662*	205**	37,6				1,4276**		
2,2 Dimetil-n-docosan	$i C_{24}H_{50}$	338,64	0,7642*	201,5**	34,8				1,4269**		
3 Metil-pentacosan	$i C_{26}H_{54}$	366,69	0,7720*	219,9**	28,85				1,4303**		
3 Metil-heptacosan	$i C_{28}H_{58}$	394,72	0,777*	228,3**	5-6				1,4322**		
2-Metil-tritetracontan	$i C_{35}H_{72}$	619,15	0,7938*		66,6-66,7				1,4417**		

Nota: * - la 70 °C; ** - la 3 mm Hg; *** - $d^{13,6}_{15,6}$;

Unele valori pentru ρ_4 și t_{in} sunt calculate prin corelare cu temperaturile de fierbere și cu presiunile de vapori[70].

hidrocarburi aciclice nesaturate, din care fac parte alchenele cu o dublă legătură printr-o legătură σ și una π; alcadienele cu două duble legături. În cazurile în care dublele legături se află la același atom de carbon se numesc cumulate (ex. CH_2–CH=C=CH_2), în cazurile în care se succed duble legături și simple legături se numesc legături conjugate (ex. CH_2=CH–CH=CH_2) în cazurile în care între dublele legături există mai mult de o legătură simplă, atunci se numesc duble legături disjuncte. În tabelul 131 sunt date proprietățile unor hidrocarburi aciclice .

Scanned with OKEN Scanner

nesaturate cu una și cu două duble legături.

Tabelul 131. **Proprietățile unor hidrocarburi aciclice nesaturate**

Denumire	Formulă empirică	Masă molecu	Densitate, d_4^{20}, g/cm³	Temperaturi, °C la 760 mm Hg				Presiune critică MPa	n^{20}_D
				fierbere	topire	critică	inflamare		
Etilenă (Etenă)	$CH_2=CH_2$	28,054	0,566 [102]	-103,9	-165,5	9,88	< 100	5,113	1,36 [103.8]
Propilenă (Propenă)	$CH_3-CH=CH_2$	42,081	0,647 [79]	-47,7	-185,7	91,88	< 107	4,585	1,323 [48]
Butenă- (1)	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	56,108	0,5951	-6,25	-185,35	146,4	-80	4,0226	1,3792 [20]
cis-Butenă- (2)	$CH_3-CH=CH-CH_3$	56,108	0,6213	3,718	-138,92	162,43	-80	4,205	1,3946 [25]
trans-Butenă (2)	$CH_3-CH=CH-CH_3$	56,108	0,6042	0,88	-105,53	155,48	-80	4,1036	1,3862 [25]
izo-Butenă (2 metil-pronenă-1)	$(CH_3)_2C=CH_2$	56,108	0,5942	-6,896	-146,8	144,5	-76,1	4,0003	1,3811 [25]
Pentenă 1 (Amilenă)	$CH_3(CH_2)_2-CH=CH_2$	70,06	0,6405	29,97	-138	201	-64	4,1	1,37148 [20]
cis-Pentenă- (2)	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$	70,06	0,6556	36,9	-151,4	203,1		3,53	1,3828
trans-Pentenă- (2)	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$	70,06	0,6482	36,3	-136	201	-18	4,1	1,3793
2-Metil-butenă- (1)	$CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	70,06	0,6504	31,16	-137,56	197,02	-18	3,63	1,3778
2-Metil-butenă- (2)	$CH_3-(CH_3)C=CH-CH_3$	70,06	0,6623	38,57	-133,76	204,79	-18	3,53	1,3878
3-Metil-butenă- (1) (izoamilenă)	$(CH_3)_2CH-CH=CH_2$	70,06	0,6272	20,06	-168,5	183,7	-18	3,2	1,3643
Hexenă- (1)	$CH_3(CH_2)_3-CH=CH_2$	84,15	0,67317	63,48	-139,82	293,2		3,43	1,3879
2 Metil-pentenă- (1)	$CH_2=C(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	84,15	0,6817	60,7	-135,76				1,3915
4 Metil-pentenă- (1)	$(CH_3)_2CH-CH_2CH=CH_2$	84,15	0,6637	53,7	-156,63				1,3827
4 Metil-pentenă(2)cis	$CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$	84,15	0,6690	56,30	-134,43				1,3880
4 Metil-pentenă(2)trans	$CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$	84,15	0,6696	58,55	-140,81				1,3889
cis-Hexenă- (2)	$CH_3(CH_2)_2CH=CH-CH_3$	84,15	0,6872	68,819	-141,14	244,7		3,43	1,3976
trans-Hexenă (2)	$CH_3(CH_2)_2CH=CH-CH_3$	84,15	0,67795	67,884	-132,97	244,2		3,43	1,3936
cis-Hexenă- (3)	$CH_3CH_2CH=CH-CH_2-CH_3$	84,15	0,6799	67,088	-113,43	244,2		3,43	1,3943
trans-Hexenă- (3)	$CH_3CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$	84,15	0,6771	67,088	-113,43	244,7		3,43	1,3943
Heptenă- (1)	$CH_3(CH_2)_4CH=CH_2$	98,188	0,69698	93,643	-119,02				1,3714
Heptenă (2) cis	$CH_3-CH=CH-C_4H_9$	98,188	0,708	98,5					1,4060
Heptenă (2) trans	$CH_3-CH=CH-C_4H_9$	98,188	0,706	98	-109,5				1,4090
Octenă- (1)	$CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$	112,21	0,716	121,27	-102,4				1,4088
Octenă (2) cis	$CH_3CH=CH(CH_2)_4CH_3$	112,21	0,7243	125,64	100,2				1,4150
Octenă (2) trans	$CH_3CH=CH(CH_2)_4CH_3$	112,21	0,7199	125,00	87,7				1,4088
Nonenă- (1)	$CH_3(CH_2)_6CH=CH_2$	126,23	0,743	139,5					1,42
Decenă- (1)	$CH_3(CH_2)_7CH=CH_2$	140,26	0,748	172	-66,31				1,42146
Hexadecenă- (1)	$CH_3(CH_2)_{13}CH=CH_2$	224,41	0,789	274	2,2				1,4419
Propandienă (Alenă)	$CH_2=C=CH_2$	40,06	1,708 g/l	120,54	-146				
Butadienă- (1-2) (Metil-alenă)	$CH_2=C=CH-CH_3$	54,088	0,676	10,9					1,4205

Scanned with OKEN Scanner

Denumire	Formulă empirică	Masă molecu	Densitate, d_4^{20}, g/cm³	Temperaturi, °C la 760 mm Hg				Presiune critică MPa	n^{20}_D
				fierbere	topire	critică	inflamare		
Butadienă- (1-3) (Divinil)	$CH_2=CH-CH=CH_2$	54,088	0,6211	-4,41	-108,9	152	-40	4,32	$1,4293^{-25}$

hidrocarburi alchine, sau acetilenice, sunt hidrocarburi aciclice care au o legătură triplă în lanțul de carburi din moleculă. În tabelul 132 sunt date proprietățile unor hidrocarburi alchine.

Tabelul 132. **Proprietățile unor hidrocarburi aciclice alchine și acetilenice**

Denumire	Formulă empirică	Masă molecu-lară	Densitate, d_4^{20}, g/l	Temperaturi, °C la 760 mm Hg			Presiune critică MPa	n^{D}_{20}	Căldura de ardere lichid (l a 25 °C și P=ct). (kJ/mol gaz)
				fierbere	topire	critică			
Acetilenă	$CH\equiv CH$	26,04	1,0896*	-83,8	-81****	35,20	6,435		-1307
Metil-acetilenă (Propină)	$CH_3-C\equiv CH$	40,06	0,6911**	-23,2	-102,7	134,8	6,56	1,3863**	-45772,1
Butină- (1)	$CH_3CH_2C\equiv CH$	54,1	0,6784***	8,1	-125,72	190,3	6,56	1,3962	-45772,1
Butină- (2)	$CH_3C\equiv C-CH_3$	54,1	0,6510	26,8	-32,26	215,34	6,06	1,3921	-44717,8
4Metil-pentină	$CH_3C\equiv CCH(CH_3)_2$	82,1	0,716/19°C	72-72,5	-110,4			1,4078(19 °C)	-44780,5
Hexină- (3)	$C_2H_5C\equiv CC_2H_5$	82,1	0,7236	81,7-82	100,9			1,4116	

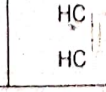
Nota: * gaz la 20 °C, 101kPa; ** la -40 °C; *** la 0 °C; **** la 1277mm Hg

hidrocarburi aliciclice, în care atomii de carbon formează un ciclu închis. Pot avea în moleculă unul sau mai multe cicluri; cele monociclice se împart în: hidrocarburi cu cicluri mici (cu 3 sau 4 atomi de carbon în ciclu), cu cicluri obișnuite (cu 5-7 atomi de carbon în ciclu), macrocicluri medii (cu 8-12 atomi de carbon în ciclu) și macrocicluri cu 13 sau mai mult de 13 carburi în ciclu). Formula generală $C_n H_{2n}$. În molecula lor există legături C–C și C–H (covalente simple). Sunt substanțe lichide sau solide, incolore, insolubile în apă, solubile în solvenți organici. După numărul de cicluri în moleculă se deosebesc compuși cu un ciclu, cu două cicluri, cu trei cicluri ș.a.m.d. Hidrocarburile aliciclice cu mai multe cicluri se împart în hidrocarburi cu cicluri izolate, cu cicluri condensate și de diverse alte forme. În afară de hidrocarburi ciclice aromatice, restul de hidrocarburi care au un ciclu închis, fac parte din seria hidrocarburilor aliciclice saturate sau nesaturate. În tabelul 133 sunt date proprietățile hidrocarburi ciclice saturate și în tabelul 134 a unor cicloolefine.

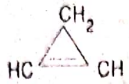
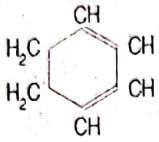
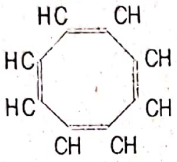
Tabelul 133. **Proprietățile unor hidrocarburi ciclo parafinice**

Denumire	Formulă empirică	Masă molecu-lară	Densitate, d_4^{20}, g/cm³	Temperaturi, °C la 760 mm Hg			Presiune critică MPa	n^{D}_{20}	Căldură de ardere $-\Delta H_c$ kJ/mol
				fierbere	topire	critică			
Ciclopropan	C_3H_6	42,08	0,689	-33,3	-126,9	124,3	5,45	1,3770	2092,56
Ciclobutan (Tetrametilen)	C_4H_8	56,1	0,818	12,9	-90,2		5,05	1,3752	2745,7
Ciclopentan (Pentametilen)	C_5H_{10}	70,13	0,7454	49,26	-93,77	195,9	4,64	1,3752	3322,6
Ciclohexan	C_6H_{12}	84,16	0,779	80,7	6,5	280,8	4,08	1,4065	3954,4
Cicloheptan	C_7H_{14}	98,19	0,810	117	-12			1,4262	4639,97
Ciclooctan	C_8H_{16}	112,215	0,8349	146	14,2			1,4449	5312,2

Tabelul 134. **Proprietățile unor hidrocarburi cicloolefinice**

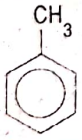
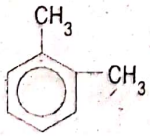
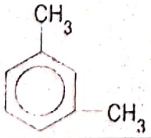
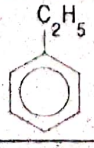
Denumirea	Formula	M	d_4^{20}	t_f la 760 mm Hg	t_f la 760 mm Hg	n_D	t_{inf}
Ciclobutenă		54,09	0,732 la 0°C	1,9 la 742 mm Hg			

Scanned with OKEN Scanner

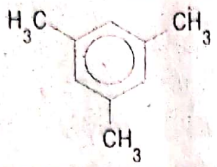
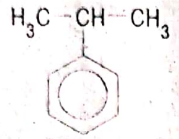
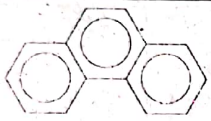
Denumirea	Formula	M	d_4^{20}	t_f la 760 mm Hg	t_i la 760 mm Hg	n_D	t_{inf}
Ciclopropenă C_3H_4		40,06		-36			
Ciclopentenă		68,11	0,7720	0,7720	-1134,6	1,4225	
Ciclohexenă C_6H_{10}		82,14	0,8109	83,3	-103,51	1,4465	-17
Ciclohexadienă 1,3 (o-Dihidrobenzen)		80,12	0,8405	80,5	-98	1,4736[2]	
Ciclooctatetraenă (1, 3, 5, 7)		104,15	0,9206	142	-7	1,5394	

hidrocarburi aromatice, sunt hidrocarburi care au structuri similare cu structura benzenului (vezi benzen). Există hidrocarburi aromatice mononucleare (benzenul și alchil benzenii) și hidrocarburi polinucleare. În tabelul 135 sunt date proprietățile unor hidrocarburi aromatice.

Tabelul 135. **Proprietățile unor hidrocarburi aromatice**

Denumirea	Formula	M	d_4^{20}	t_f la 760 mm Hg	t_i la 760 mm Hg	n^{20}_D	t_{inf} °C	L.A. % vol	CMA mg/m c
Benzen		78,11	0,879	80,08	5,53	1,5011	-11	1,2-71	5
Toluen		92,134	0,86694	110,625	-94,99	1,4693	4,4	1,27-7	50
o-Xilen		106,167	0,8802	144,411	-25,182	1,50545	29	3-7,6	50
m-Xilen		106,167	0,8642	139,103	-47,872	1,49722	29	3-7,6	50
p-Xilen		106,167	0,8611	138,351	13,263	1,49582	29	3-7,6	50
Etil-benzen		106,167	0,86705	136,19	-9,4975	1,49604	15	1-6,7	50

Scanned with OKEN Scanner

Denumirea	Formula	M	d_4^{20}	t_f la 760 mm Hg	t_f la 760 mm Hg	n^{20}_D	t_{inf} °C	L.A. % vol	CMA mg/mc
Mesitilenă (1, 3, 5 Trimetil-benzen)		120,186	0,86518	164,72	-44,72	1,49937	46	0,37-11,6	120
izo-Propil-benzen (Cumen)		120,20	0,8618	152,4	-96	1,4915	38	0,88-6,5	
Naftalină $C_{10}H_8$		128,2	1,168 la 22 °C	217,9	80,29	1,5898 la 85 °C		1,7-8,2	20 g/mc
Antracen $C_{14}H_{10}$		178,24	1,283 la 25 °C	342	216		94,6	0,6- sau 5 g/mc	0,1
Fenantren $C_{14}H_{10}$		178,08	1,179	340,2	101	$1,657^{129.6}$			

hidrocarburi gazoase lichefiate (HGL), hidrocarburi C_1–C_4 care în condiții normale se află în stare gazoasă și care în multe instalații industriale sunt lichefiale. [82] În tabelul 136 sunt date condițiile de depozitare a unor hidrocarburi gazoase lichefiate.

Tabelul 136. **Condițiile de depozitare a unor hidrocarburi gazoase lichefiate**

Nr. crt.	Temperatura și presiunea de depozitare	Principalele hidrocarburi ce se depozitează
1	La temperatura mediului ambiant și la presiunea de vapori corespunzătoare hidrocarburilor ce se depozitează	Aragazul, butanul, propanul, propilena
2	De la 0 °C la -50 °C și la presiunea de 0,981bar (98,1 kPa)	Butanul, G.P.L., propanul, propilena.
3	De la -50 °C la -150 °C și la presiunea de 0,981 bar	Etilena, etanul, acetilena
4	Sub temperatura de -150 °C și la presiunea de 0,981 bar	Metanul lichefiat și gazele naturale lichefiate (G.N.L.)

În funcție de poziția față de suprafața solului, mijloacele de depozitare a hidrocarburilor gazoase se clasifică în următoarele categorii [87]: rezervoare supraterane, care sunt rezervoare metalice sau din beton armat, de diferite tipuri, montate direct pe sol sau suprainălțate față de acesta; rezervoare semiîngropate, care sunt rezervoare metalice, de formă ciclindrică, care au partea inferioară sub nivelul solului, iar partea superioară deasupra acestuia; mijloace de depozitare subterană, cum sunt cavernele naturale sau amenajate special în masive de sare ale subsolului terestru; unele rezervoare din beton armat sau metalice amplasate în peșteri sau în caverne naturale sau amenajate; mijloace de depozitare îngropate, din categoria cărora fac parte rezervoarele din beton armat și rezervoarele în pământ înghețat și rezervoarele tip trabuc (cilindrice, metalice, lungi).

hidrocarburi halogenate, compuși ai hidrocarburilor cu halogeii. În tabelul 137 sunt date proprietățile unor hidrocarburi halogenate.

Tabelul 137. **Proprietățile unor hidrocarburi halogenate.**[48]

	CH_3X			CH_2X_2			CHX_3			CX_4		
	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}
F	-141,8	-78,4	0,8428 (-60°C)	-136	51,6	0,909	-160	-82,2	1,52 (100 °C)	-184	-129 (765 mmHg)	1,317 (-80°C)
Cl	-96,7	-23,76	0,912	-96,7	40,1	1,325	-63,5	61,2	1,489	-22,96	76,75	1,595

Scanned with OKEN Scanner

Br	-93,6	3,56	1,6755	-52,55	97,0	2,4970	8,3	149,5	2,8899	90-91	189-190	3,273 (18°C)
I	-66,45	42,4	2,279	6,1	182	3,3254	123	218	4,008	140-171	130-140 (1-2 mmHg)	4,23

	CH_3CH_2X			$CH_3CH_2CH_2X$			$CH_3CH_2CH_2CH_2X$			$CH_3(CH_2)_3CH_2X$		
	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}
F	-143,2	-37,7	0,818 (-37 °C)	-159	2,5	0,7956	-134	32,5	0,7789	-120	62,8	0,7907
Cl	-138,3	12,27	0,880	-122,8	46,6	0,891	-123,1	78,44	0,886	-99	106	0,882
Br	-118,6	38,40	1,4604	-109,85	71,0	1,3537	-111,9	101,6	1,2585	-88	129	1,219
I	-108	72,3	1,9358	-101,3	102,45	1,7489	-103	130,53	1,6154	-85,6	157	1,5161

	CH_3CHXCH_3			$(CH_3)_3CX$			C_6H_5X			$C_6H_5CH_2X$		
	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}	t_{top} °C	t_f °C	d_4^{20}
F	–	–	–		12,1		-41,9	85,0	1,024	-35	139,9	1,0228 (25 °C)
Cl	-117,18	35,7	0,862	-28,5	51	0,846	-45,58	131,7	1,1603	-39	179,3	1,026 (18 °C)
Br	-89,0	59,3	1,3138	-16,2	73,25	1,2209	-30,6	156,02	1,4951	-4	198	1,438 (22 °C)
I	-90,1	89,45	1,7033	-38,20	100*	1,5445	-31,4	188,6	1,832	24	226*	1,733 (25 °C)

Notă: *(cu descompunere)

hidrochinonă, $C_6H_4(OH)_2$, fenol dihidroxilic, derivat al benzenului, M = 110,11, d_4^{20} = 1,36 (forma α), 1,325 (forma γ), t_t= 173,8 - 174,8 °C (în foma α stabilă), 169°C (în forma γ nestabilă) t_f = 286,5° C, sublimează la 163,5°C/10 mm Hg, ΔH_t=27,1 kJ/mol, ΔH_{sub}=103,9 kJ/mol, S^0_{298}=140,3 kJ/mol, S_{aqua} =5% masă la 5° C. Reducător puternic. Se folosește ca antioxidant pentru cauciuc, în industria alimentară și ca inhibitor pentru monomerii vinilici. CMA = 2 mg/mc (aerosol), t_{inf} = 165 °C.

hidrocracare, proces de hidrogenare distructivă, prin care din distilate grele și reziduale se produc următoarele produse principale: benzine, combustibili pentru reactoare, motorine, uleiuri cu indici de vâscozitate foarte ridicați. Procesul asigură o mare flexibilitate făcând posibilă modificarea regimului de operare după fluctuația cererilor sezoniere. Principalele reacții care au loc în procesul de hidrocracare sunt cele de rupere a legăturii C–C și de adiție a hidrogenului. Toate reacțiile sunt exoterme, căldura de reacție fiind în medie de 0,55 kcal (2,3 kJ) la Ndm^3 de hidrogen consumat (v. hidrogenare).

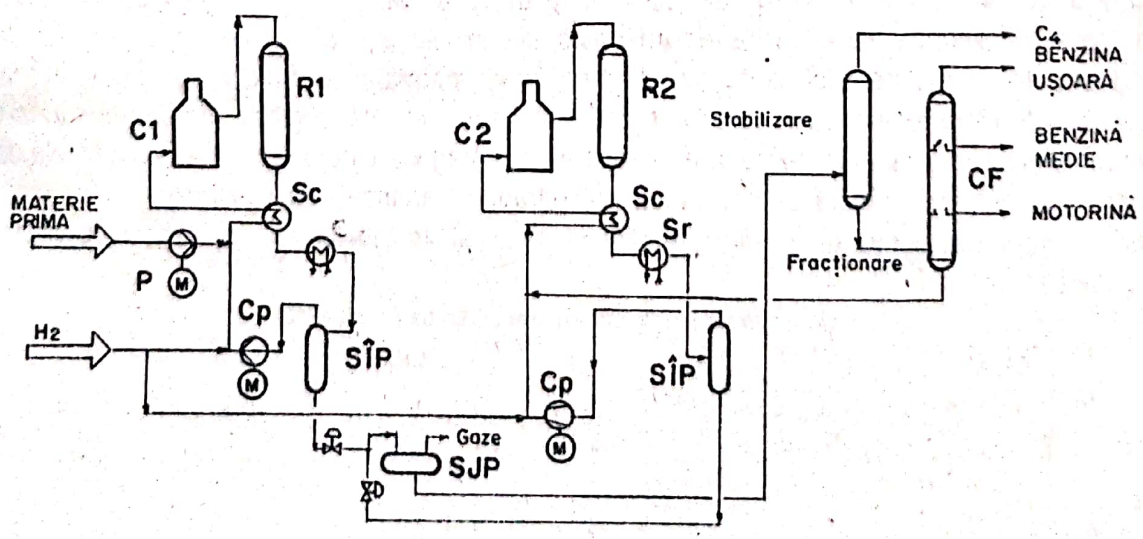


Fig. 158. Schema unei instalații de hidrocracare în două trepte

Scanned with OKEN Scanner

Există diverse scheme de hidrocracare: cu una sau două trepte de reacție, cu catalizatori în strat fix, cu introducerea catalizatorului în flux etc. În figurile 158 și 159 se prezintă schemele de flux ale unor procese de hidrocracare. Regimurile de operare diferă în funcție de materiile prime supuse prelucrări, de catalizatorii folosiți și de produsele ce se doresc a fi obținuți, și se situează în jurul următoarelor valori: temperatura de intrare în reactor 400°C, temperatura la ieșire din reactor 470°C, viteza volumară 0,5 - 6 h^{-1}, presiunea în vasul separator 100-200 bar., puritatea gazelor recirculate 80% vol H_2, rația de recirculare m^3 hidrogen: mc. materie primă 800-3000. În fig. 160 este dată relatia dintre gradul de hidrogenare, temperatură și presiune [26].

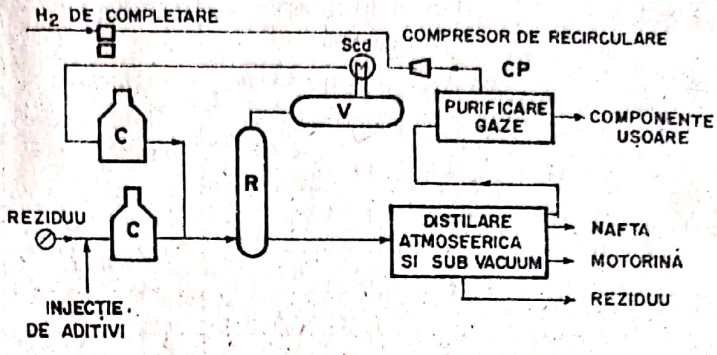


Fig. 159. Schema instalației de hidrocracare U-CAN [113]

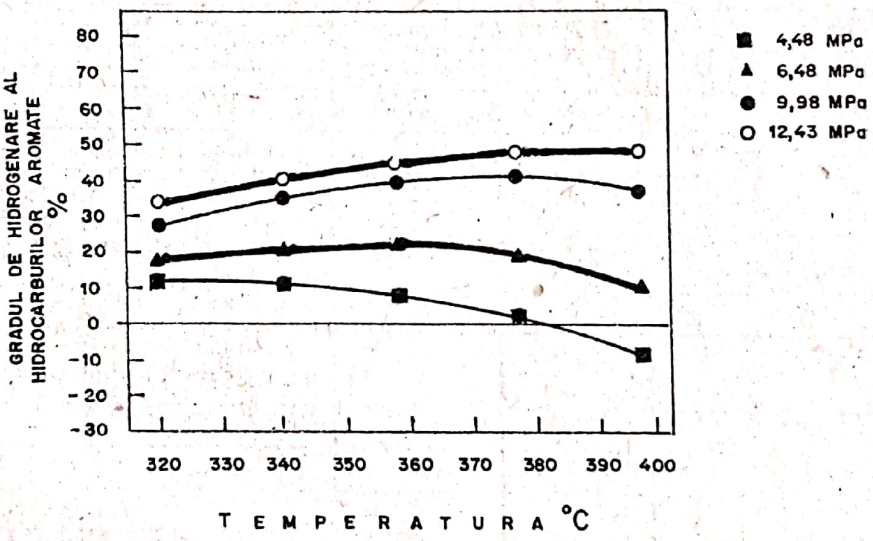


Fig 160. Relatia dintre gradul de hidrogenare al hidrocarburilor aromatice, temperatură și presiune (catalizator cu platină)

În cazul instalațiilor cu două trepte, conform fig. 158, în primul reactor (R1) se descompun combinațiile cu sulf și azot, sunt saturate olefinele și, parțial aromaticele policiclice. Efluentul face schimb de căldură cu materia primă și după ce trece prin condensatorul (Cd), intră în separatorul de înaltă presiune (SÎP). Componentul lichid din acest separator se separă de H_2S și NH_3 înainte de a fi încălzit și trecut în cel de al doilea reactor (R2) de hidrocracare. Efluentul după ce face schimb de căldură este condensat (în Sr), trece prin separatoarele de înaltă presiune (SÎP), de joasă presiune (SJP), stabilizat în coloana de debutanizare și supus fracționării (în coloana C.F). În cazul procesului H Oil, catalizatorul și materia primă se deplasează de jos în sus, într-un reactor cu strat pseudo-fluidizat (ebullating bed). În rest schemele acestor instalații sunt similare. În fig.159 este dată schema procesului U-CAN [113]. Materia primă (573 °C+) și hidrogenul recirculat se încălzesc la temperatura de recție în cuptoare separate. O mică cantitate din hidrogenul recirculat se injectează în materia primă, după injecția de aditiv, înainte de intrarea în cuptor pentru a preveni cocsarea serpentinei acestuia. Aditivii au rolul de a preveni formarea cocsului și de a favoriza demetalizarea materiei prime. În interiorul reactorului există trei faze : particulele solide de aditivi, în suspensie, hidrocarburi lichide, hidrogen și hidrocarburi gazoase. Efluentul iese pe la partea superioară a reactorului și este format din cele trei faze: solid (aditivii uzați), lichid-hidrocarburi și gaze. Efluentul este răcit (cu injecție) de hidrogen rece, înainte de intrarea în separatorul de înaltă presiune (SÎP). Produsul lichid trece prin separatoare, după care este dirijat la fracționare. Fluxul de vapori de la separatorul de

Scanned with OKEN Scanner

înaltă presiune și de temperatură ridicată se răcește în trepte, pentru a se separa distilatele medii și nafta, după care sunt dirijate la fracționare. Pentru a reduce la minimum conținutul de hidrocarburi din gazele de purjă, acestea sunt comprimate, răcite și contactate cu un flux de absorbent. Gazele sărace sunt tratate cu amine într-o coloană de absorbție și trimise în rețeaua de gaze combustibile. În tabelul 138 sunt prezentate date comparative între diferite procese de hidrocracare care prelucrează materii peime reziduale [83].

Tabelul 138. **Date comparative de literatură între procesele de hidrocracare a produselor petroliere reziduale**

Caracteristrici și randamente	Procesul H-OIL (licență Hydrocarbon Research)		L.C. Finning (conversie 65 %)	CANMET (Conversie 89%)	VEBA-Combi
Materie primă	păcură din țiței de Kuweit (80 % desulfurată)	reziduu de vacuum (din țiței de California)	reziduu de vacuum 525 °C + (țiței Venezuela)	gudron de Lagună (454 C+)	reziduu de vacuum din țiței arabian usor
greutate specifică g/cm³	0,982	1,008	0,964-1,008	1,09	1,0143
sulf % gr.	4,4	2,01	1,9÷4	–	4,5
cifra de cocs Conradson, % gr.	10	19	· 10	22,5	15
distilă la 523 °C, % gr	50	28,3			80% (la 500 °C)
Ni+V p.p.m.	66	130	505	800	220
Randamente					
H_2S, NH_3, % gr.	3,9	1,5	3,82		
C_1-C_3, % gr.	3,6	0,8	2,87		
-C_4, % vol.	0,5		2,02		
C_5-202,5 °C, % vol.	8	C_4 - 202,5 °C 33	14,13	C_5 - 177 °C 25-35	C_5-500 °C 102,4 % vol.
202,5-257,4 °C,% vol.	11	17		177 - 343 °C 25 - 35	
257,4-340 °C, % vol.	9	23	19,67		
340-384 °C, % vol.	33		46,15 (343 °C-525 °C)	29,6 (343 °C-524 °C)	
384-538 °C, % vol.	36,8				
538 +, °C, % vol.	7	35			
Produse					
Benzină : greutate specifică	0,751	0,762	gr. desulf. 60-90%	gr. desulf. 60%	
sulf. % gr.	0,1				
Petrol : greutate specifică	0,766		gr. demetaliz. 50-98%	conversia asfaltenelor 84 %	
sulf, % gr.	0,1	0,2			
Motorină : greutate specifică	0,845	0,887			
sulf, % gr.	0,3	0,5			
Catalizator				Fe/C	
Consum, kg/t materie primă	0,35-0,45				
Cost, dolari/t			6,2		
Consum de hidrogen					
N m³/m³ materie primă	215	425	204	246	246
% gr.	0,45	2,07			

În tabelul 139 sunt date randamentele și calitățile tipice ale unor produse obținute la hidrocracarea distilatului de vid.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 139. **Produse obținute prin hidrocracarea distilatului de vid (date orientative)**

Procesul	UNIBON UOP[133]	IFP [46]
Materie primă	dist. vid (țiței Wyoming)	dist. vid (V.G.O.)
d - g/cm³	0,927	0,935
t_{i} °C	310	310
50 % distilă la °C	458	451
t_{f} °C	545	580
t_{conv} °C	21	
S % gr.	2,42	2,6
azot % gr.	0,13	0,15
aromatice % vol.	50,5	
nearomatice % vol.	49,5	
carbon Conradson % gr.	0,17	
V+Ni ppm	0,35	0,3

Operare pentru producția maximă de :	în procesul UNIBON [133]			în procesul IFP pentru uleiuri [46] *
	Benzină	Petrol reactor	Motorină	
Randamente:				
NH_3 % gr.	0,2	0,2	0,2	3
H_2S % gr.	2,6	2,6	2,6	
C_1-C_2 % gr.	4,2	2,6	2,0	2,3
Butani % vol.	22,7	13,8	7,5	
Benzină ușoară % vol.	33,9	21,7	11,4	9,4
Benzina medie % vol	-	29,7	32,7	
Benzină grea % vol	72,3	-		
Petrol reactor % vol.	-	56,9	-	40,3
Motorină % vol.	-	-	65,6	
Reziduu				37,8
Randamente de ulei dupa deparafinare, % gr.				47,2
consum de H₂ Nm³/m³	431	328	274	300
Caracteristici ulei				
Greutate specifică g/cm³				0,850
vâsc. la 100 °C, cSt				9,5
IV (ASTM D-2270)				125
Pour point °C				-18

* conversie 55% gr.

În cazurile în care materiile prime ce se supun hidrocracării conțin compuși cu sulf, azot, oxigen și compuși organometalici se prevăd două reactoare din care în primul reactor se introduce catalizator pentru denitrificare, desulfurare și demetalizare, iar în cel de al doilea reactor catalizator de hidrocracare și de saturare a hidrocarburilor poliaromatice. Procesele de hidrocracare sunt atractive datorită flexibilității lor. În tabelul 140 se prezintă date comparative între procesele de cracare catalitică (FCC) hidrocracare (HC) și hidrocracare ușoară (Mild Hydrocraking - HCU).

Tabelul 140. **Date tehnico-economice comparative între FCC, HC și HCU (date orientative)**

	FCC	HC	HCU
studii și inginerie %	12	15	
cazane și cuptoare %	15	17	
utilaje dinamice %	12	15	

Scanned with OKEN Scanner

	FCC	HC	HCU
aparataj electric (inclusiv motoare) %	2	2	
conducte %	5	4	
automatizări %	2	2	
construcții, montaj + diverse %	56	48	
investiție totală raportată la FCC %	100	140	
% din cheltuielile de prelucrare pentru lucrări de întreținere	2	3-4	1,5
benzină COR 92 % gr	48-50		
nafta % gr		28	3,7
combustibil turbo-reactor sau diese % gr		41	36,7
Materie primă pentru fabricarea uleiurilor % gr		10	
GPL % vol.	15-25	6-7	2-3
Motorină de reciclu % gr	15-20		
Reziduu % gr	3-4	10-12	56-62
gaze combustibile % gr	5-8	2	1
cocs pe catalizator + pierderi % gr	3		

Valorile de investiții pentru instalațiile de hidrocracare diferă în limite foarte largi în funcție de tehnologia adoptată. calitatea materiei prime, a catalizatorului folosit. Pentru lucrările din limita platformei tehnologice pentru o instalație cu o capacitate de prelucrare de 1 milion de tone pe an (cca 22.500 bpsd), invstiția variază între 90 - 300 milioane de dolari [51]. Consumurile energetice pe tona de materie primă reziduală supusă prelucrării sunt date în tabelul 141 (date de literatură).

Tabelul 141. **Consumuri energetice tipice pentru unele procese de hidrocraca**

Procesul:	L.C. Finning	H-OIL
combustibil kcal/t de materie primă	$100\text{-}158 \cdot 10^3$	$35 \cdot 10^3$
combustibil kJ/t de materie primă	$418{,}08 - 661{,}5 \cdot 10^3$	$146{,}54 \cdot 10^3$
energie electrică kWh//t de materie primă	60-163	87
abur produs kg/t de materie primă	16-44,5	36
apa de răcire l/t de materie primă	242-940	500

hidrodesulfurare proces de prelucrare catalitică folosit pentru îndepărtare sulfului, azotului și compușilor cu oxigen din fracțiile petroliere distilate și a produselor reziduale.

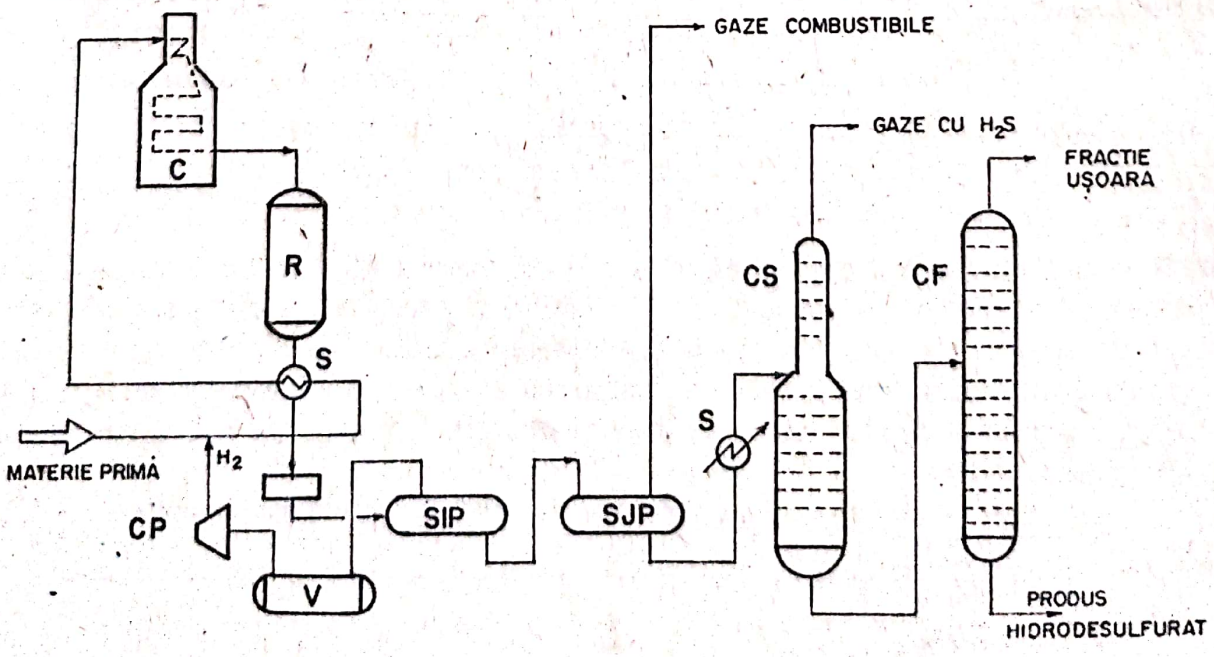


Fig. 161. Schema tipică a unei instalații de hidrodesulfurare.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre compușii cu sulf prezenți în produsele petrolier, rezistență la desulfurarea catalitică prezintă următoarea ordine: sulfurile, disulfurile, tiofenii și derivații lor, (ca Benzotiofenii, Dibenzotiofenii, Benzonaftotiofenii). O schemă tipică a instalației de hidrosulfulare este dată în fig 161. În tabelul 142 sunt date regiunile tipice de operare a unor procese de hidrodesulfurare.

Tabelul 142. **Regiuni tipice de operare în instalațiile de hidrodesulfurare, și randamentele obținute.**

Parametrii și randamente	Hidrodesulfurare	
	distilate medii	distilat de vacuum (540 - 580 °C)
Catalizatori pe bază de :	Co, Mo, Ni	Co, Ni, W
$t_{intrare\ reactor}$ °C	340-380	360 - 400
$t_{iesire\ reactor}$ °C	340-380	410-420
viteză volumară, h^{-1}	3-5	2,2-3
presiunea în vasul separator, bar	45	60
puritatea gazelor recirculate, % vol. H_2	80	80
rația de H_2 : materie primă, Nm^3/m^3	230	360
Randamente		
distilat hidrodesulfurat, % vol.	99,5	92 - 94
fracție usoară, % vol.	0,8	1,2 - 1,5
gaze combustibile, % vol.	0,3	1 - 2
gaze cu H_2S, % vol.	3,4	3,8

În procesele de hidrosulfurare se folosesc în principali catalizatori de Co, Mo, Ni, W. În tabelul 143 sunt date proprietățile unor catalizatori de hidrodesulfurare.

Tabelul 143. **Proprietățile unor catalizatori pentru hidrodesulfurarea reziduurilor**

Metale	SiO_2 în silico-alumină	Densitate, m^3/kg	Volum mediu pori, 10^{-3} m^3/kg	Diametru mediu pori, nm	Suprafață specifică, m^3/kg	Firma producătoare
Ni+Mo sau Co+Mo	1-6	<700	>0,25	3-7	>150	ESSO
Ni+Mo	10-25	625-875	0,3-0,5	6-10	150-250	U.O.P.
Mo+Co+Ni	0	-	0,46	14-18	160-220	Gulf
Ni sau Co-Mo sau Ni-W.	2-30	500-700	0,6-0,8	-	300-800	Texaco
Ni/Co; W/Mo	70-90	710	-	90	290	Shell
Co-Mo sau Ni/W	0	-	0,3 din pori	numeroși pori	260-360	Nippon Oil Co
			>7,5 mm	100-5000		
Co/Mo (+Ni)	0-100	-	0,45-0,50	-	260-360	Hydrocarbon Research

Principalele firme licențiatoare pentru catalizator de desulfurare a combustibililor diesel: Exxon Research and Engineering, ABB Lummus Criterion, Institut Francais du Petrol, Shell, Unocal.

Firme care comercializează catalizatori de hidrodesulfurare: Acreon Catalysts / Procatalyse, Akzo Chemical/ Nippon Ketjen, Crosfield Catalysts, Haldor. Topsøe A.S.

hidrodezalchilare, proces prin care din hidrocarburi alchil aromatice (C_7 și C_8) se produce benzen. Hidrodezalchilarea termică se realizează la 680-740°C și la presiunea de 24-45 bar. Energia de activare este de 210 kJ/mol. Viteza de reacție este de ordinul 1. Dintre procesele catalitice de hidrodezalchilare enumerăm: Highdil - UOP, Detol și Pirotol-Houdry. Schema tehnologică tipică de flux este dată în fig. 161. Parametrii tipici de operare sunt: temperatura: 580-650°C, presiunea 40-70 bar, raportul molar de hidrogen: materie primă 5-15 la 1. Conversia este de 60-80% pe o trecere și selectivitatea de formare a benzenului 96-99%. În tabelul 144 este dat bilanțul material.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 144. **Bilanț material tipic la hidrodezalchilarea catalitică a alchil-aromaticelor**

	Materie primă		H_2 de completare	Benzen
	benzină de piroliză	în proces		
hidrogen			88,3	
C_1 - C_4			11,7	
fracția C_5	7,1	0,2	–	
benzen	48,3	54,4	–	99,92
toluen	16,2	18,3	–	–
nearomatice				
C_6 - C_7	11,1	12,5	–	0,08
C_8	11,0	12,2	–	–
alte hidrocarburi C_8*	2,0	2,3		
compusi **	4,3	0,1		
total	100	100	100	100
randament kg/kg	1,0000	0,8863	0,0268	0,6888

* - cu temperaturi de fierbere până la 151 °C; ** - care fierb peste 151 °C.

hidrogen, H, elementul cel mai ușor cu masă atomică 1,0794±0,0007 (cea de a doua componentă are în vedere oscilația izotopică). Atomul are un electron, care ocupă orbitalul $1s^1$. Energia de ionizare $H^0 \rightarrow H$ 13,595 eV. Raza atomului 0,046 nm. Constanta de disociere a H_2 $2,56.10^{-34}$(300 K). Gaz fără gust si fără miros, densitatea la 273,15 K și presiunea atmosferică 0,0899 kg/m^3 (0,0695 - densitatea relativă față de aer), volum molar 22,43 m^3/kmol; C_p^0 14,235 kJ/(kgK); $C_v^0$10,09 kJ/(kgK). ΔH_{ard} - 143,06 MJ/kg, η_{gaz} $0,8810^{-5}$ Pa·s (293,15·K), indicele de refracție al gazului $n_{589,3}$ 1,000132. Trece ușor prin micropori, iar la temperaturi înalte, pătrunde usor în reteaua metalelor și a altor materiale. Proprietățile hidrogenului lichid sunt date în tabelul 145.

Tabelul 145. **Proprietățile hidrogenului lichid** [48]

densitate kg/m^3		σm N/m		ηm Pa·s		Presiunea de vapori Pa	
pH_2	nH_2	pH_2	nH_2	pH_2	nH_2	pH_2	nH_2
71,08	71,35	1,955	1,966	0,01354	0,01392	933	902
68,70	68,97	1,612	1,653	0,01161	0,01187	1634	1585
65,99	66,27	1,270	1,311	0,01008	0,01026	2644	2530

Principalul procedeu industrial aplicat în rafinării pentru fabricarea hidrogenului este cel de reformare a gazului metan cu abur care are la bază următoarea reacție:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \quad (-206kJ)$$

În fig. 162 este dată schema de principiu a reformerului pentru conversia gazului metan. Catalizatorul folosit este Ni pe suport de Al_2O_3.

Cererea de hidrogen pentru prelucrarea țițeiului a crescut ca urmare a creșterii gradului de conversie a țițeiului (v. hidrocracare, hidrosulfurare, hidrogenare) cât, și a noilor condiții de calitate pentru protecția mediului (reducerea conținutului de sulf în produsele petroliere) și a prelucrării unor țițeiuri mai grele și mai sulfuroase [1].

Sursele de hidrogen în rafinării în afară de reformarea gazului metan sunt: **A** - Procesele în care au loc reacții de dehidrogenare (V. reformare catalitică, ciclizare, etc.); **B** - Recuperarea hidrogenului din gazele de rafinărie. În principal se cunosc următoarele tehnologii de separare a hidrogenului din gazele de purje de la instalațiile de hidrofinare, hidrotratare, care reprezintă de regulă un procent ce variază între 12-15% din totalul de consum: absorbție desorbție, separarea prin răcire adâncă (procese criogenice), separarea prin membrane permeabile, separarea cu ajutorul sitelor moleculare; **C** - Producerea prin reformare din nafta.

Hidrogenul constituie elementul de bază pentru conversia cărbunilor în hidrocarburi prin procese catalitice

Scanned with OKEN Scanner

rezultând: hidrocarburi gazoase C_1–C_4 : 28% și hidrocarburi lichide C_{5+}: 52%; hidrogenul reprezintă combustibilul ideal al viitorului, când se va realiza electroliza apei la prețuri competitive cu cele ale producerii altor combustibili. Prin arderea hidrogenului rezultă apă care permite reluarea ciclului de producere a hidrogenului.

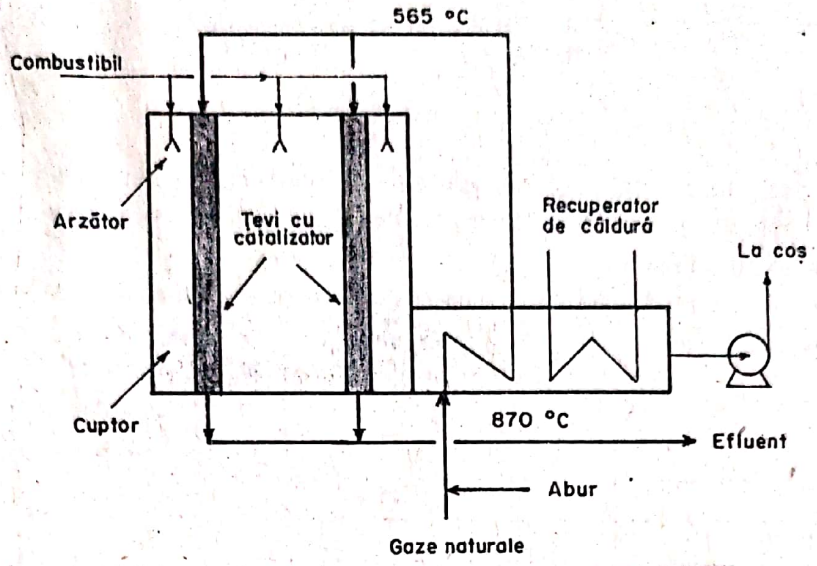


Fig. 162. Schema instalației de fabricare a hidrogenului prin reformarea gazului metan cu abur

hidrogen în stare născândă, hidrogen în momentul formării lui într-o reacție chimică (Ex. dehidrogenarea ciclohexanului la benzen)[48]. Prezintă o reactivitate mult mai mare decât hidrogenul molecular.

hidrogenare, procese de tratare cu hidrogen cu o largă aplicabilitate în industria de prelucrare a hidrocarburilor în scopul: îndepărtării compușilor cu sulf, azot și oxigen din produsele petroliere (procese cunoscute sub denumirea de hidrofinări), transformării hidrocarburilor acetilenice, a diolefinelor în monoolefine (caz în care are loc o hidrogenare selectivă), saturarea hidrocarburilor nesaturate (procese de hidrotratare), saturarea hidrocarburilor aromatice (proces de saturare aromate), hidrogenare benzen pentru producerea de hexan și hidrogenarea aldehidelor în vederea producerii de alcooli, etc. În funcție de materia primă supusă hidrogenării (de compuși ce urmează a fi hidrogenați), de calitatea produselor ce se doresc a fi obținute există o mare diversitate de catalizatori și condiții de operare tipice. În tabelul 146 sunt dați unii compuși ce se supun hidrogenării. catalizatori și unele condiții de operare.

Tabelul 146. **Compuși supuși hidrogenării, catalizatori și condiții de operare tipice**

compuși supuși hidrogenării	compuși rezultați în urma hidrogenării	catalizatorii tipici și condiții de operare tipice
$R_2C{=}CR_2$	$R_2C(H){-}CR_2(H)$	Pt, Pd, Ni, Ru sau Rh; 20 °C; 0,1 MPa
R C≡C R	R C(H)=C(H) R	Pd; 2o °C; < 0,1 MPa
		Rh sau Pt; 50-100 °C; 0,5 - 1,0 MPa
RCOOH	RCH_2OH	Pd, Ni, Ru sau Cu-Cr; 100 - 200 °C; > 10 MPa
RCOOR	RCH_2OH	Idem
O ‖ RCR	OH | RCHR	Cu-Cr sau Ni; 50 - 100 °C; > 100 MPa
RC≡N	RCH_2NH_2	Ni sau Rh; 50 - 100 °C; 10 MPa

compuși supuși hidrogenării	compuși rezultați în urma hidrogenării	catalizatorii tipici și condiții de operare tipice
RNO_2	RNH_2	Pd, Ni sau Pt; 20 °C; 0.1-0.4 MPa
NR RCR	R_2CHNHR	Pd sau Pt; 20 °C; 0.4-10 MPa

În industria de prelucrare a țițeiului se folosesc în mod curent procesele de hidrofinare, hidrotratare, hidrodesulfurare, hidrocracare, saturare aromate etc. În tabelul 147 sunt date condițiile tipice de operare în instalațiile de hidrofinare și hidrotratare.

Tabelul 147. **Condiții tipice de operare în instalațiile de hidrofinare și de hidrotratare.**

Condiții tipice de operare	Hidrofinare benzină DA	Hidrotratare benzină DA + 20% benzină Cx	Hidrotratare petrol reactor
Catalizatori	Co-Mo, Ni-Mo	Pd, Pt, Ni, Co, Mo	Co, Mo, Ni
$t_{intrare\ reactor}$, °C	320-370	340-370	300-350
$t_{ieșire\ reactor}$, °C	320	370-400	300-350
viteză vol., h^{-1}	8	2,8	3-4
presiunea în vasul separator, bar	28	52	40-45
conținutul de H_2 în gazele recirculate, % vol	85	80	80
ratie de recirculare, m^3H_2/mc mat. primă	120	250	160

În fig.163 se prezintă severitatea proceselor de hidrogenare redată prin presiunea hidrogenului și consumul de hidrogen.

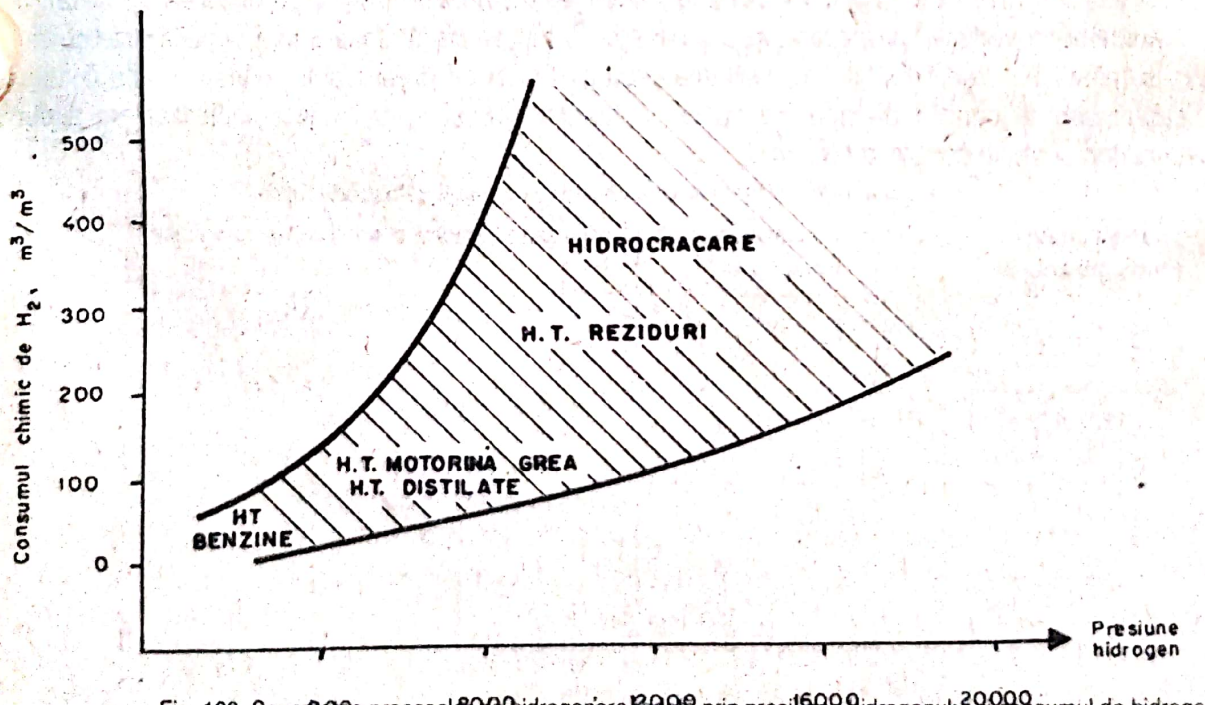


Fig. 163. Severitatea proceselor de hidrogenare redată prin presiunea hidrogenului și consumul de hidrogen

În tabelul 148 se dau catalitățile unor materii prime și a produselor obținute în instalații industriale de hidrofinare și hidrotratare.

Tabelul 148. **Calitatea unor materii prime și a produselor hidrotratate. (valori orientative)**

Caracteristici	Benzină		Petrol (140-240 °C)		Motorină (230-350 °C)		Distilat de vacuum (350-520 °C)		Ulei de bază	
	alim.	prod.	alim.	prod.	alim.	prod.	alim.	prod.	alim.	prod.
densitate la 15 °C	0,733	0,728	0,785	0,778	0,850	0,842	0,88-0,91	0,87-0,9	0,92	0,84
sulf, ppm % gr	1000	max. 1	0,4	<0,1	1,3	<0,15	1,6-2,9	<0,2	0,12	0,1
grad de desulfurare, %	-	>99		>87		>85		>80		>95
azot bazic, ppm % gr	30	max 1					0,05-0,2	0,02-0,15	140	<40
grad de denitrificare, %		>95								90-95
parafine, %	47	60							54	56
olefine, % gr.	15	0			3-100	0,5-6				
naftene, %	25	27							23	35
aromate, %	13	13							23	9
aciditate org., mg. KOH/g			0,3-2	<1	2-4	1-1,2				1-2
cifra de iod %				<1,5		<3			13,5	6
coroziune (A.S.T.M.)				1b		negativ				negativ
t_{cnst}, °C, (t_{congr}, °C)			-60 (-62)	-60 (-64)	-9 (-15)	-8 (-14)	~ 27	~34		-15
cocs Conradson, % gr.							0,04-0,5	0,02-0,05		<0,03
vâscozitate cSt/50 °C							20-30		82	35
culoare ASTM									3 -	1 -
Ni + V ppm							5-30	2-5	25	2

Pentru procesele de hidrogenare există mai multe sisteme catalitice printre care: catalizatori de Co Mo și Ni–Mo pentru hidrofinarea într-o singură treaptă, catalizatori NiMo și NiW pentru hidrogenarea în două trepte, catalizatori de platină pe suport de oxid de aluminiu pentru procese de hidrogenare în două trepte, catalizatori cu metale nobile, rezistenți la sulf, folosiți în procese de hidrogenare în două trepte. Acest tip de catalizatori se folosesc pentru hidrogenarea adâncă a hidrocarburilor aromatice conținute în combustibili diesel [v. dearomatizare]. Catalizatori de Ni–W și de platină au o activitate mai mare și necesită volume de catalizator mai mici pentru prelucrarea aceleiași materii prime. În tabelul 149 sunt prezentate date comparative pentru diferite sisteme catalitice, foloste pentru hidrogenarea hdrocarburilor aromatice din motorine.

Tabelul 149. **Influența condițiilor de lucru și a catalizatorului asupra volumului activ al reactorului și a gradului de dearomatizare [25]**

Parametrii	Sistemul catalitic					
	Ni-Mo	Ni-Mo + Ni-W		Pt/Al_2O_3	Ni-Mo + metale nobile	
Număr de trepte de reacție	una	două		două	una	două
Numărul variantei de lucru	1	2	3	4	5	6
	A	A	A	A	A	E
Hidrocarburi aromatice în materia primă %	36	36	36	36	36	32,4
Presiunea hidrogenului MPa	10,15	10,15	6,48	6,48	5,08	5,08
Temperatura medie, °C	329	329	329	329	329	316
Hidrocarburi aromatice în produsul hidrogenat, % masă	18	18	18	10	10	5
Volum de catalizator comparativ cu catalizatorul Ni-Mo (bază 1)	1,0	0,7	2,8	3,0	1,0	0,55

În fig. 164 este dată schema de flux a instalației de saturare a hidrocarburilor aromatice.

Scanned with OKEN Scanner

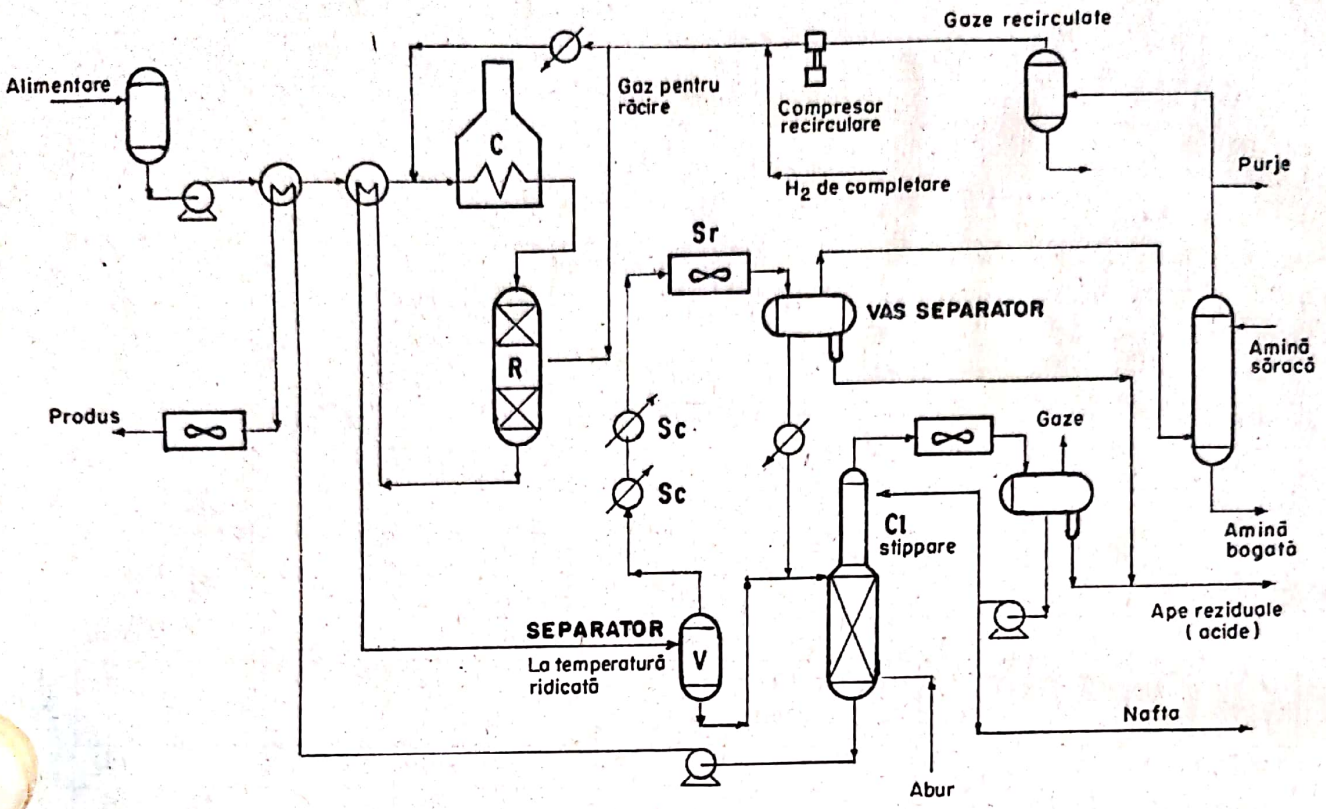
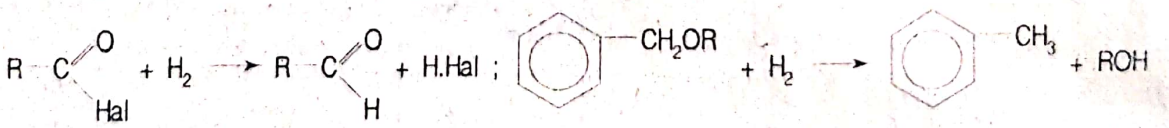


Fig. 164. Schema de flux a instalației de saturare a hidrocarburilor aromatice [25]

Gradul de hidrogenare al hidrocarburilor aromatice crește cu creșterea temperaturii în reactor și se atinge echilibru termodinamic între benzen și ciclohexan. Cu creșterea presiunii, echilibrul dintre hidrocarburile existente în alimentare este deplasat spre saturarea hidrocarburilor aromatice ceea ce conduce la maximizarea gradului de hidrogenare. Deoarece H_2S inhibează reacțiile de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice, pentru a asigura un nivel maxim de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice, hidrogenarea în două trepte se face cu catalizator de Ni–Mo în treapta I-a și cu catalizator de Ni–W în cea de a doua treaptă de reacție, cu îndepărtarea H_2S între treptele de reacție [25]. Prin hidrogenarea unei motorine grele având d. 0,845, S-1400 mg/kg, azot 60 mg/kg, cu un conținut de hidrocarburi aromatice de 25% masa, gradul de hidrogenare al hidrocarburilor aromatice prin hidrogenarea în două trepte folosind catalizator de NiMo și NiW - e diferit în funcție de temperatura și presiunea de reacție. [25]

hidrogenoliză, hidrogenarea distructivă, este însoțită de ruperea legăturilor inițiale și adiția hidrogenului, la legătura care s-a rupt.

Exemple: 

hidrogen sulfurat, acid sulfhidric H_2S, hidracid al sulfului, masa mol 34,08. Gaz incolor, cu miros caracteristic de ouă stricate. t_f - 60,4; greutatea specifică a lichidului la temperatura normală de fierbere 0,92 kg/dm^3, temp. de topire - 85.6 °C. Căldura de vaporizare la temperatura normală de fierbere 131 kcal/kg, 548,47 kJ/kg. 100 părți din combinație conțin 94,1 %S. Greutatea specifică a gazului la 0°C și 760 mm Hg 1,5392 g/dm^3, densitatea relativă față de aer 1,1906. Are o structură unghiulară, cu unghiul dintre SH de 90°. Este corosiv și foarte toxic. Este solubil în țiței și concentrația sa în gazele obținute la stabilizarea țițeiului poate ajunge și chiar depăși 10%. În gazele rezultate la hidrofinarea, hidrotratarea și hidrodesulfurarea produselor petrolere este prezent și poate provoca moartea celor ce inhalează aceste gaze. Numeroase victme au fost înregistrate ca urmare a intrării în cămine și în aparate tehnologice fără a fi analizate în prealabil gazele prezente în acestea și fără a folosi măști de gaze, adecvate. CMA 0,01 mg/l (în instalații industriale).

Acțiunea corozivă a H_2S asupra utilajelor și conductelor din oțel carbon are loc corespunzător următoarelor reacții:

$$H_2S + Fe \longrightarrow FeS + H_2$$

$$2H_2S \longrightarrow 2H^+ + 2HS^-$$

$$FeS + 2HS^- \longrightarrow FeS + 2H^+ + S$$

Hidrogenul sulfurat cu o presiune parțială mai mare de 0,001 poate genera corozuni fisurate la utilajele și conductele din oțeluri care nu au fost elaborate pentru medii cu H_2S și care nu au fost tratate termic.

hidroxiacizi, în funcție de pozițiile grupelor —OH și —COOH se deosebesc hidroxiacizii α, β, γ, δ. În tabelul 150 sunt dați unii hidroxiacizi și unele proprietăți ale acestora.

Tabelul 150. **Hidroxiacizi și unele proprietăți ale acestora**

Compusul	Formula	Masa moleculară	t_{top} °C	$t_{fierbere}$ °C	$k \cdot 10^{-4}$(25 °C)
acid glicolic (hidroxi-acetic)	$HO–CH_2COOH$	76,.052	80	–	1,48
acid lactic (hidroxi-propionic)	$HO–CH(CH_3)COOH$	90,078	18	122(14)	1,4*
acid hidracrilic	$HO–CH_2–CH_2–COOH$	104,104	–	–	31,1
aceton acid hidracrilic	$HOC(CH_3)_2COOH$	104,104	82	114(12)	1,1
α-hidroxi-butiric acid hidracrilic	$HOCH(C_2H_5)COOH$	104,104	44	138(14)	1,5*
β-hidroxi-butiric acid hidracrilic	$HOCH(C_2H_5)COOH$	104,104	–	94(0,1)	0,4
γ-hidroxi-butiric acid hidracrilic	$HO(CH_2)_3COOH$	104,104	17	–	0,2
acid gliceric (α,β-hidroxipropionic)	$HOCH_2CH(OH)COOH$	106,078	134	–	2,8

*) la 30 °C.

hidroxilare olefine, reacție de adiție a apei la dubla legătură cu scopul obținerii de alcooli. Hidroxilarea poate fi directă, conform reacției generale:

$$R–CH=CH_2 + H_2O \longrightarrow R–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}–CH_3$$

și hidroxilarea indirectă, în două etape, caz în care se întrebuințează acidul sulfuric pentru esterificarea olefinei, după care se hidrolizează esterul cu formarea alcoolului respectv ca de exemplu:

1) $$CH_2=CH–CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_3C–\underset{\displaystyle SO_4H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}}}$$

2) $$H_3C–\underset{\displaystyle SO_4H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}}} + H_2O \longrightarrow H_3C–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}}} + H_2SO_4$$

izopropil hidrogen sulfurat

hipersorbție proces de separare a amestecurilor de gaze prin adsorbție selectivă, de către un strat adsorbant introdus prin partea superioară a coloanei de adsorbție. Gazele de alimentare se introduc în partea de mijloc a coloanei și întâlnesc în contracurent adsorbantul [73]. În fig. 165 se prezintă zonele din coloanele de adsorbție din instalațiile de hipersorbție.

Scanned with OKEN Scanner

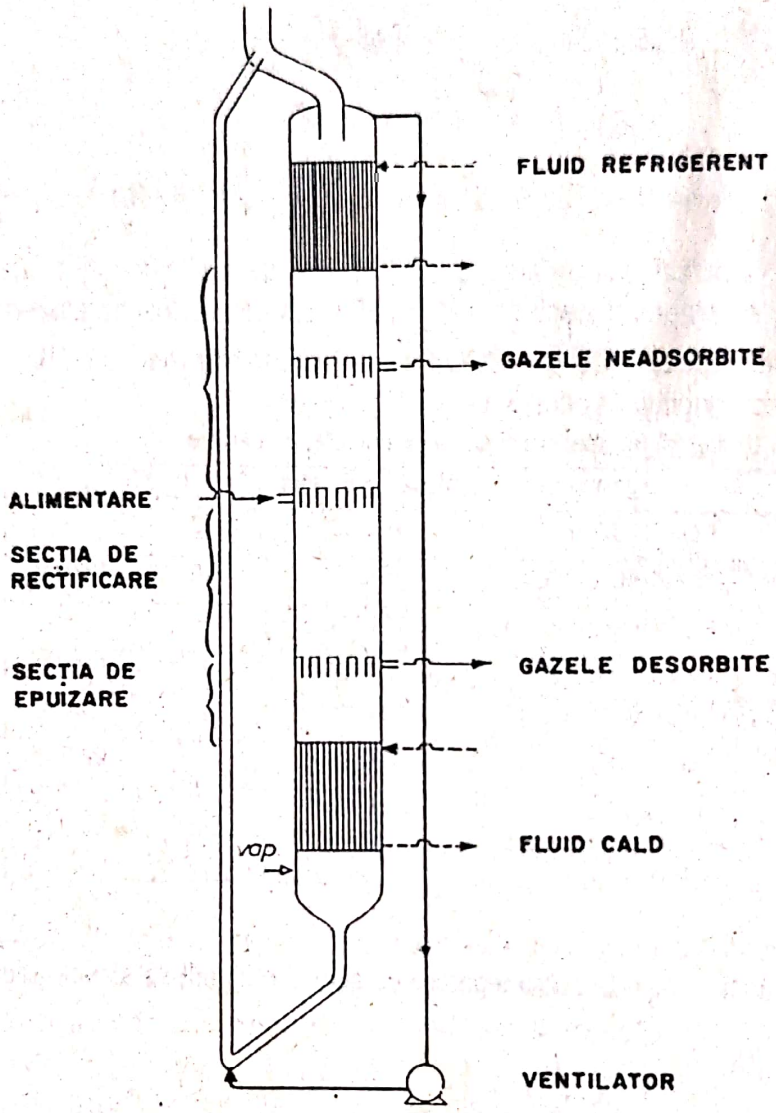


Fig. 165 Schema coloanei de hipersorbție

Scanned with OKEN Scanner

incinetatoare de reziduuri, pentru completa distrugere a reziduurilor toxice organice solide, lichide sau gazoase. Sunt cuptoare verticale fixe sau rotative cu arzătoare de mare capacitate, dotate cu sisteme adecvate pentru protecția mediului (fig. 166 și 167).

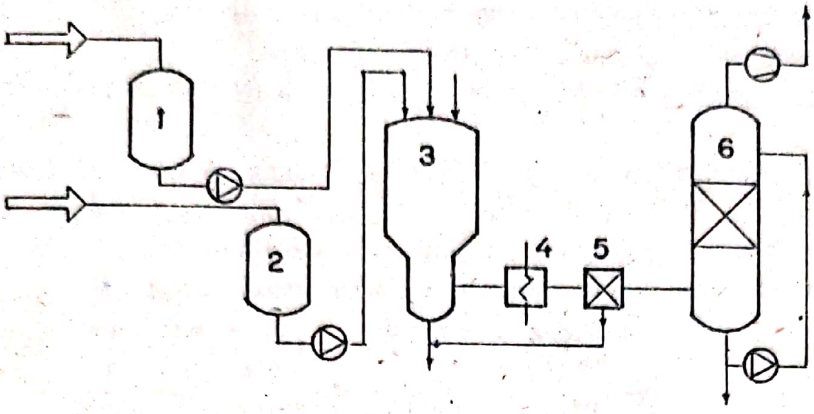


Fig. 166. Incinerator vertical fix (capacitate $1{,}05 \cdot 10^6 \div 1{,}05 \cdot 10^9$ kJ/h)
1. Rezervor pentru reziduuri lichide; 2. Rezervor pentru combustibil lichid; 3. Incinerator; 4. Recuperator de căldură; 4. Sistem de desprăfuire; 5,6. Purificare gaze arse.

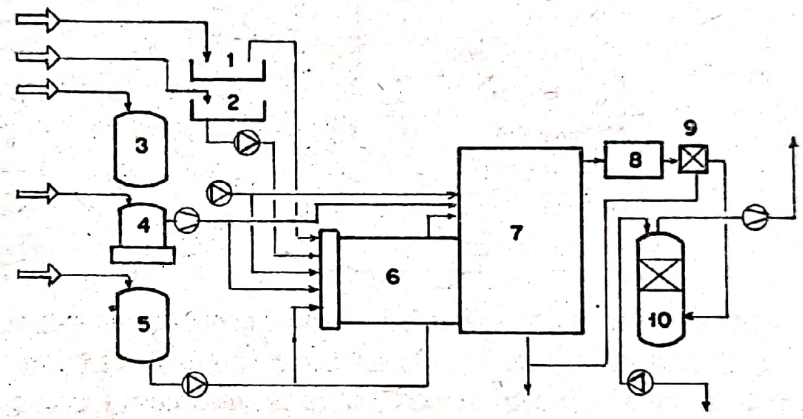


Fig. 167. Incinerator de reziduuri, cuptor rotativ (capacitatea de la 3.1 10^{4} kJ/h ÷ 105 10^{4} kJ/h.(Proiect Thermax India).
1 - rezervor pentru reziduuri solide; 2 - decantor; 3 - rezervor pentru reziduuri lichide; 3 - gazometru pentru gaze reziduale; 4 - rezervor pentru combustibil lichid. 6. cuptor rotativ. 7 - camera de ardere. 8. recuperator de căldură. 9 utilaj pentru reținerea prafului. 10. sistem pentru purificarea gazelor.

Inconel 600. aliaj important al Nichelului cu Cromul, având următoarea compoziție: 76% Ni, 15,5% Cr, 8% Fe, 0.5% Mn, 0.2% Si, 0.08% C, P și S ≤ 0.03; este rezistent la coroziune, la temperaturi ridicate și la medii cu hidrogen. Este folosit la confecționarea unor elemente ale schimbătoarelor de efluent și ale sistemelor de regenerare continuă a catalizatorilor din instalațiile de reformare catalitică.

indicatori. substanțe care adăugate în cantități foarte mici, într-un amestec de reacție, își schimbă culoarea la punctul de echivalență. Domeniile de utilizare a indicatorilor sunt aciditatea și alcalinitatea, inclusiv determinarea pH-ului (indicatori de culoare și indicatori de fluorescență). În afară de indicatorii acid-bază, se mai utilizează și indicatori redox, pentru determinarea punctului de echivalență în reacții de oxido-reducere, indicatori de adsorbție pentru determinarea punctului de echivalență, de precipitarea (în special în argentrometrie), etc

• **de culoare, acido-bazici**. Indicatorii de culoare pentru acizi și baze sunt acizi sau baze slabe (în sensul teoriei lui Brönsted, donori sau acceptori de protoni) al căror viraj de culoare se bazează pe trecerea din formă nedisociată (acidă) în formă disociată (bază conjugată) conform reacției: $HIn \cdot \cdot H^+ + In^-$

Trecerea din forma nedisociată în forma disociată este însoțită de o modificare de structură a indicatorului care produce o deplasare a absorbției indicatorului, însoțită de o schimbare de culoare corespunzătoare. În consecință punctul de viraj al indicatorului depinde de constanta sa de disociere K: $K = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$

Întrucât indicatorii sunt acizi (sau baze) slabe, pentru concentrații foarte mici la care aceștia se află în soluție din ecuația de mai sus se deduce: $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = pH - pK$

în care α – este gradul de disociere al indicatorului
pH – logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen din soluție
pK – logaritmul cu semn schimbat al constantei de disociere a indicatorului
Adeseori în loc de concentrația ionilor de hidrogen se folosește valoarea pH, definită prin următoarea relație:
$pH = -\lg c(H^+)$ (mol / l)
Valoarea pH este logaritmul zecimal luat cu semnul minus al valorii numerice a concentrației ionilor de hidrogen în mol / l. Apa pură la 25°C are $K = 10^{-14}$ mol²/ l² și $c(H^+) = 10^{-7}$ mol / l, prin urmare valoarea pH-ului este 7 [68].
În tabelul 151sunt date intervalele de viraj și culorile unor indicatori „acido-bazici".

Tabelul 151. **Intervalele de viraj și culoarea unor indicatori, "acido-bazici".**

	Interval de viraj *p*H	Preparare	Schimbarea culorii	
			de la	la
acid picric	0-1,3	sol. apă 1 %	incolor	galben
tropeolină 00	1,3-3,2	sol. apă 1 %	rosu	galben
metiloranj	3,1-4,4	sol. apă 0,1 %	rosu	galben
roșu de metil	4,4-6,2	sol. apă 0,1 %	rosu	galben
turnesol	5,2-8,1	sol. apă 1 %	rosu	albastru
albastru brom-timol	6,2-7,6	sol. apă 0,1 %	galben	albastru
tropeolină 000	7,6-8,9	sol. apă 0,1 %	galben	roz
fenolftaleină	8,2-10	sol. alc 0,1 %	incolor	rosu
galben-alizarin RS	10-12	sol. apă 0,1 %	galben	violet
nitramină	11-13	sol. alc 0,1 %	incolor	oranj
acid trinitrobenzoic	12-13,3	sol. apă 0,1 %	incolor	rosu

În unele cazuri se folosesc amestecuri de indicatori pentru îngustarea domeniului de viraj și mărirea preciziei la titrare. Larg folosiți sunt indicatorii universali (soluții sau benzi de hârtie impregnate cu indicatori). Acestia sunt amestecuri de mai mulți indicatori, cu domenul de viraje succesive, care pot schimba culoarea de mai multe ori la diferitele valori ale *p*H-ului (v. indicator universal).

indicatori izotopici, indicatori care au în compoziția lor izotopi radioctivi. Indicatorii izotopici se folosesc în lucrări de cercetare a proceselor de extracție, precipitare, dizolvare, adsorbție, studii de cinetică, etc. (v. izotopi)

indicator universal. U.I.-20 preparat din 100 ml alcool etilic de 70%, în care se dizolvă 0,07 g tropeolină, 0.01 g metiloranj, 0.08 g roșu de metil, 0.40 g crezolftaleină, 0.50 g fenolftaleină și 0,15 g galben de alizarină. Intervalul de viraj și culoarea indicatorului sunt date în tabelul 152.

Tabelul 152 **Intervalul de viraj și culoarea indicatorului universal** [5]

*p*H	Culoarea	*p*H	Culoarea
3	rosu-oranj	8	verde
4	oranj	9	verde-albastrui
5	galben-oranj	10	violet
6	galben-verzui	11	rosu-violaceu
7	verde-gălbui	12	rosu

indice cetanic, parametru echivalent cifrei cetanice (vezi cifră cetanică) care se poate calcula cu relația: IC = 0,49083 + 1,06577X - 0,0010552X² .... în care: X = 97,833 (log. temp. 50% dist °F)² + 2,2088 (API)(log temp 50% dist °F) + 0,01247 (API)² - 423,51 (log. temp. 50% dist °F)- 4,7808 (API) + 419,59; în care: logaritmul temperaturii a 50% fracțiunea distilată într-un aparat de distilare STAS exprimată în °F. API - densitatea exprimată în °API [119]. Valoarea obținută este aproximativă față de valoarea cifrei cetanice ce se obține la determinarea pe motorul diesel.

indice de refracție. n_D^t al hidrocarburilor lichide sau al fracțiunilor petroliere și petrochimice transparente: se utilizează pentru determinarea gradului de puritate al acestora. Determinările se fac de regulă la temperatura de

20 si 70°C. în funcție de tipul aparatului si de produsul ce se analizează. În partea de sus, în dreapta, se trece temperatura la care a fost făcută determinarea. Precizia determinărilor este cuprinsă între 0.0001-0.00006.

Indice diesel, parametru calculat cu următoarea relație (STAS 50-1976 IP 21):

$$ID = (1.8t + 32)\left(\frac{1.415}{d_{15}^{15}} - 1.315\right)$$

în care: d_{15}^{15} densitatea la 15°C; t - punctul de anilină în °C. În figura168 este dată relatia dintre indicele diesel și cifra cetanică[119].

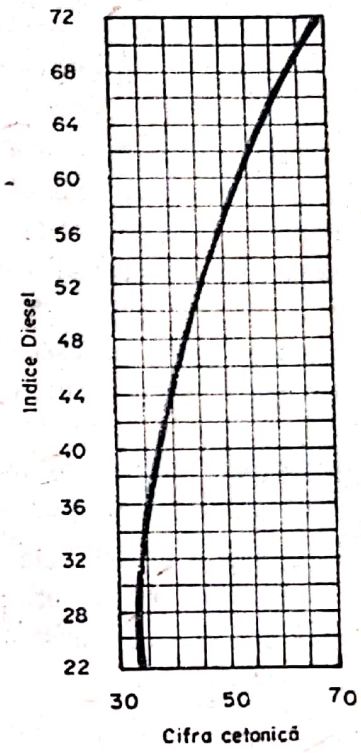


Fig. 168. Relatia dintre cifra cetanică și infdicele disel.

inflamare, stadiul inițial al arderii. Punctul de inflamabilitate este temperatura cea mai joasă la care un produs, într-un aparat în condiții standardizate, dă naștere la o cantitate suficientă de vapori, care împreună cu aerul să formeze un amestec combustibil, ce se aprinde în contact cu o flacără. Se folosesc două tipuri de aparate pentru determinarea punctelor de inflamabilitate: cu creuzet închis și cu creuzet deschis.

infraroșu. Domeniu al spectrului, situat dincolo de limita roșie a domeniului vizibil și format din radiatii de undă cuprinse între 0.76 microni și cca. 300 microni.

inginerie tehnologică, activitatea de evaluare, fundamentare tehnico-economică, proiectare a proceselor si aparatelor din domenii industriale.

inhibitori, substante care introduse într-un sistem chimic, în concentrații mici, reduc sau opresc unele reacții nedorite cum sunt cele de coroziune, de formare a cocsului, în țevile cuptoarelor, previn formarea cristalohidraților, etc. Din punct de vedere chimic inhibitorii se clasifică în inhibitori organici și în inhibitori anorganici.

inhibitori de coroziune, folosiți în industria de petrol si industria de prelucrare a hidrocarburilor pentru prevenirea coroziunilor anodice de tipul $Fe - 2e \rightarrow Fe^{++}$, și a celor catodice de tipul $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. Dintre inhibitorii de coroziune folosiți în instalatii industriale o mai mare utilizare o au inhibitorii organici amidici și aminici. Inhibitorii organici au o grupă polară formată din atomi de oxigen, azot, sulf, fosfor cu o pereche de electroni si grupe nepolare formate din atomi de carbon și hidrogen. Grupa polară se adsoarbe pe suprafata metalului si se formează un strat protector. Inhibitorul SL-2 introdus în doze de 10-20 ppm, în țițeiuri cu conținut ridicat de săruri și cu 1.5 ppm oxigen, reduce viteza de coroziune la 0.006 - 0.018 mm/an. Pentru prevenirea coroziunilor naftenice se folosesc inhibitori pe bază de fosfați și esteri [59]. În medii neutrale, cum sunt circuitele de apă, se folosesc de regulă inhibitori anodici și amestecuri de inhibitori care conțin: cromați, fosfați, nitrați, amino-acizi, sulfonați, alchil fosfați etc.

inhibitori pentru prevenirea formării cristalohidraților, folosiți în industria de petrol și gaze. Din această categorie de inhibitori fac parte: alcoolii și glicolii (metanol, etilenglicol, dietilenglicol). Procentul de inhibitor în apa separată și depresarea punctului de formare a hidraților (d_{ph}) se află în următoarea corelare [19]:

$$W(\%\text{inhibitor}) = \frac{(d_{ph})(M)}{K_i + (d_{ph})(M)} \cdot 100$$

M- procente molare de inhibitor, K_i-constantă (pentru metanol 1297, pentru glicol 2200).

$$W(\%gr.) = \frac{W_{t.inhibitor}}{W_{t.inhibitor} + W_{t.apă\ lichid}} \cdot 100$$

inhibitori pentru prevenirea cocsării țevilor din cuptoarele folosite în procesele tehnologice. În cazul instalațiilor de piroliză se folosesc ester-fosfați , care conțin 4-6 săruri anorganice. Numărul componenților folosiți depinde de calitatea materiei prime supuse pirolizări. Inhibitorul a fost industrializat de Tetra International Inc. Brea Calif. Inhibitorul reduce viteza reacțiilor radicale de polimerizare, respectiv formarea de cocs, conducând în acest fel la creșterea ciclului de funcționare a cuptoarelor de piroliză între două opriri [59].

iod, vezi halogeni.

Scanned with OKEN Scanner

ioduri. săruri ale acidului iodhidric.

Ioni, atomi cu sarcină electrică sau grupe de atomi cu sarcină electrică. Ionii cu sarcină electrică pozitivă, care se formează prin pierderea unui electron, se numesc cationi; ionii cu sarcină negativă formați prin adiția unui electron la atom se numesc anioni. Există ioni formați dintr-un atom (ioni monoatomici) și ioni formați din mai mulți atomi (ioni poliatomici), care poartă una sau mai multe sarcini electrice (Ex. cationi: Ca^{++}, Ba^{++}, Sr^{++} Al^{+++} Anioni Cl^-, F^-).

ionizare, proces de formare a ionilor din particule neutre (atomi, radiali, molecule). Poate avea loc sub acțiunea unui dizolvant, sub acțiunea descărcărilor electrice sau a radiațiilor ionizante.

isomorf. Calitatea unei substanțe de a prezenta fenomenul de isomorfie.

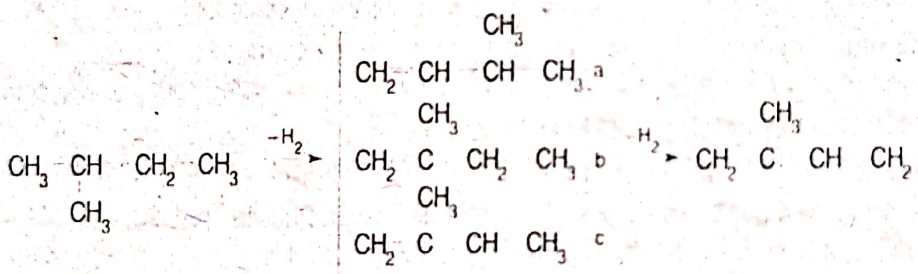
isomorfie. Proprietatea unor substanțe cu compoziție chimică analoagă, de a cristaliza în aceleași forme cristaline și de a forma cristale mixte.

isopolimorfie. Proprietatea unor substanțe sau a unor minerale de a cristaliza în mai multe forme deosebite.

izentalpic, transformare (proces care are loc prin laminarea gazului perfect) în care entalpia este constantă ($dH = 0$)

izentropic, transformare (proces) termodinamic în care entalpia este constantă ($dS = 0$). Procesul adiabatic cvasistatic este izentropic.

izo-Amilene: [2-Metil-butenă-(2) ; α-Amilenă; 2 Metil-butenă-(1) : prezente în benzinele de cracare catalitică, RV, cocsare, etc. Se obțin prin dehidrogenarea izopentanului. Procesul are loc la 550-600°C pe catalizator de oxid de crom pe suport de oxid de aluminiu. Obținerea izoprenului din izopentan are loc în următoarea succesiune:



izo-Pentan → izo-Amilene → izopren

izobară, transformare termodinamică în care presiunea este constantă ($p = const.$; $dp = 0$)

izocoră, transformare termodinamică cu menținerea constantă a volumului ($V = const.$; $dv = 0$)

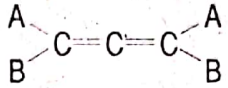
izomeri, două sau mai multe substanțe de obicei compuși organici, care deși au aceiași compoziție moleculară (același număr și fel de atomi), prezintă proprietăți fizice și chimice diferite, datorită diferenței între poziiile atomilor sau a grupelor de atomi în molecule și a orientării lor diferite în spațiu. Cel mai simplu exemplu: butanul $CH_3CH_2CH_2CH_3$ și izobutanul $(CH_3)_3$ CH; un alt exemplu: antracenul și fenantrenul . Experiența arată că, cu cât compoziția unei substanțe este mai complexă (număr mai mare de atomi și specii mai multe) cu atât numărul izomerilor posibili crește. În tabelul 153 se prezintă numărul de izomeri ai unor substanțe.

Tabelul 153. **Numărul izomerilor în funcție de compoziție**

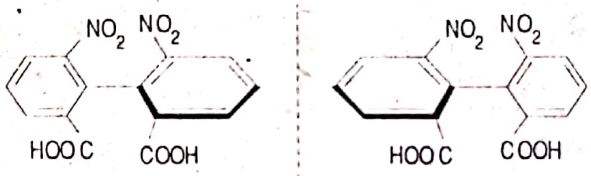
Compoziția moleculară	Numărul de izomeri cunoscuți
C_5H_{12}	3
$C_3H_6O_3$	10
$C_2H_3O_2Cl$	24
$C_7H_{15}O_2N$	64
$C_9H_9O_4N$	123

izomerie, fenomen specific unor compuși organici și unor combinații complexe, datorită căruia o anumită compoziție (număr și specii de atomi, aceeași formulă brută) se poate organiza în mai multe structuri chimice, cărora le corespund proprietăți fizice și chimice diferite (formule de structură diferită). După modul în care se pot pune în evidență deosebirile structurale dintre izomeri, fenomenul izomeriei se împarte în două mari grupe: izomerie plană (de catenă, de poziție, de compensare, de funcțiune și dinamică sau tautomerie), când se folosesc formule obișnuite, plane și izomerie sterică (geometrică, conformațională, optică cu atom de carbon asimetric) și optică fără atom de carbon asimetric, când se folosesc formule speciale sau modele structurale. Descoperirea izomeriei și separarea izomerilor a fost una dintre etapele decisive în elaborarea unei teorii a structurii compușilor organici și a combinațiilor complexe, deoarece conceptul de izomerie presupune conceptul de structură chimică [5].

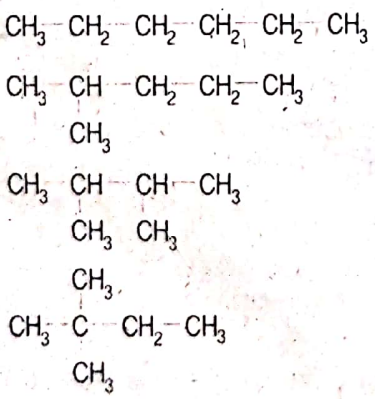
izomerie alenică, izomerie optică fără carbon asimetric, determinată de asimetria moleculei. Este specifcă compușilor nesaturați cu legături duble cumulate de tipul alenei:



izomerie atropică, izomerie optică fără carbon asimetric, determinată de frânarea rotirii libere în jurul unei legături covalente simple, datorită unor substituenți diferiți și voluminoși. Ea este specifică derivaților difenilului (și altor sisteme asemănătoare), care poartă în pozițiile o⁻, o'- substituenți voluminoși prin a căror interferență cele două cicluri nu mai pot deveni coplanare. Dacă substituenții aceluiași nucleu aromatic sunt diferiți, molecula devine asimetrică și se poate dedubla în antipozi optici. De ex. acidul 6,6'-dinitrodifenic reprezintă un derivat care respectă ambele condiții și este dedublabil în antipozi optici [5].



izomerie de catenă, izomerie determinată de posibilitatea atomului de carbon de a fi primar, secundar, terțiar sau cuaternar. O catenă liniară se poate ramifica, cu modificarea naturii unora din atomii de carbon componenți. De ex.: catena liniară de șase atomi de carbon conține doi atomi de carbon primar (2 pr) și patru atomi de carbon secundar (4 sec.). Ea se poate ramifica, cu modificarea naturii atomilor de carbon, astfel:



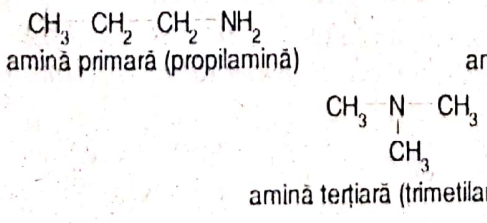
n-Hexan (2 pr., 4 sec.); t_f = 68,74 °C

izo-Hexan (3 pr., 2 sec., 1 terț); t_f = 60,27 °C

Diizohexan (4 pr., 2 terț.); t_f = 57,99 °C

Neohexan (4 pr., 1 sec., 1 cuat.); t_f = 49,74 °C

izomerie de compensare, izomerie determinată de posibilitatea modificării reciproce și simultane a compoziției unor fragmente (radicali) dintr-o moleculă organică. De ex.: aminele primare, secundare și terțiare sunt între ele izomeri de compensație:

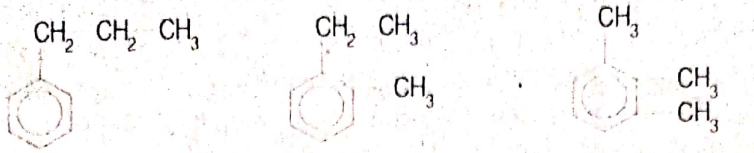


amină primară (propilamină)

amină secundară (metil-etilamină)

amină terțiară (trimetilamină)

De asemenea unii derivați aromatici cu catene laterale:



n-Propilbenzen 1 Etil, 2 metilbenzen 1, 2, 3 Trimetilbenzen

izomerie de conformație, izomerie determinată de posibilitatea rotirii libere a doi atomi de carbon în jurul unei legături simple, prin care sunt uniți, fără modifcarea unghiurilor de valență. Ea poate genera conformatii eclipsate sau intercalate, scaun sau baie (v. hexan).

izomerie de funcțiune, izomerie fără cauze definite, datorită căreia substanțe aparținând unor clase de compusi complet deosebiți pot prezenta aceeasi compoziție. De ex.: la compoziția C_3H_6O pot corespunde o serie de compuși, fiecare dintre ei aparținând altei clase de substanțe si fiind dotați cu proprietăți specifice. În tabelul 154 sunt dati mai multi izomeri de funcțiune [5].

Tabelul 154. **Izomeri de funcțune**

Formula C_3H_6O	Denumire
CH_2 CH CH_2 OH	alcool alilic
CH_3 CH_2 CHO	aldehidă propionică
CH_3 CO CH_3	acetonă
CH_3 O CH CH_2	metil-vinil-eter
CH_2 CH CH_3 O	oxid de propilenă

izomerie de poziție, izomerie determinată de poztia difertă pe care o poate ocupa într-o moleculă organică o anumită particularitate structurală (grupare funcțională, radical organic, legătură multiplă, heteroatom etc.). De ex.:

CH_3 CH_2 CH_2 OH — alcool normal-propilic (1-propanol)

CH_3 CH CH_3 (OH) — alcool izopropilic (2-propanol)

În cazul în care particularitatea structurală care generează izomeria de poziție este o legătură multiplă, fenomenul apare la termenii cu cel puțin patru atomi de carbon în catenă. Astfel, în timp ce propena nu dă izomeri de poziție, butena prezintă doi izomeri [5]:

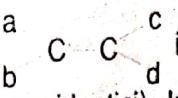
CH_2 CH CH_2 CH_3 butenă-1 $\qquad$ CH_3 CH CH CH_3 butenă-2

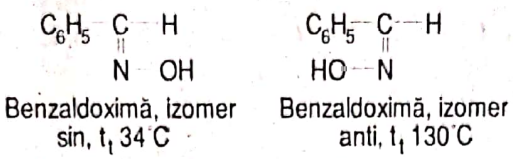
izomerie de rotație v. izomerie de conformatie.

izomerie dinamică, care are loc prin migrarea simultană a unui proton și a unei legături duble într-un sistem nesaturat, denumită prototropă, care este reversibilă. (sin. tautomerie)

izomerie geometrică, izomerie specifică compușilor organici, în care, datorită unei anumite particularități structurale (legătură dublă, ciclu etc.), apare un plan de referință al moleculei. Față de acesta, substituenții de la doi atomi de carbon, legați direct, ocupă pozitii definite în spațiu, determinate de imposbilitatea rotirii libere a celor doi atomi de carbon în jurul legături care îi uneste. Izomeria geometrică poate fi: *cis-trans*, specifică derivatilor etenei, *sin-anti*, specifică derivatilor azometinici sau diazoderivatilor, si *cis-trans*, specifică derivatilor ciclici disubstituiți.

Izomeria geometrică *cis-trans* la derivații etenei apare dacă sunt respectate simultan două condiții: existența cel puțin a unei legături duble si neidentitatea substituenților de la acelasi atom de carbon. Astfel, pentru un compus

de tipul  izomeria geometrică *cis-trans* apare dacă a ≠ b și simultan c ≠ d (a și c, respectiv b și d pot fi sau nu identici). Izomeria geometrică sin-anti se întâlnește la combinații în care apar legături duble între atomi de carbon și de azot sau numai între atomi de azot. De ex. Benzaldoxima se prezintă sub forma a doi izomeri geometrici [5]:



Benzaldoximă, izomer sin, t_t 34 °C — Benzaldoximă, izomer anti, t_t 130 °C

izomerie optică, izomerie caracteristică substanțelor ale căror molecule prezintă o structură asimetrică, fiind lipsite de orice element de simetrie (ax, centru, plan). Prezența izomeriei optice (la o substanță oarecare) este constatată din comportarea în lumina polarizată a soluției sau a topituri ei; substanțele care prezintă izomerie optică rotesc planul de vibrație al luminii polarizate. Întotdeauna vor exista pentru o substanță optică activă o pereche de structuri, denumite antipozi optici sau enantiomeri, dintre care una rotește planul luminii polarizate spre dreapta și este numită dextrogiră (notată cu + sau *d*), iar cealaltă spre stânga și este numită levogiră (notată cu - sau *l*)[5].

izomerizare, procese în care are loc modificarea pozițiilor atomilor de carbon în moleculă, coresponzător compoziției de echilibru termodinamic. În industria de prelucrare a hidrocarburilor în cazurile în care unul din izomerii unei hidrocarburi este mai valoros se prevede separarea acestuia după care amestecul rămas se supune izomerizării iar izomerizatul se readuce în alimentarea instalației de separare. Pentru izomerizarea normal-butanului în izobutan, schema de flux este dată în fig. 169, iar pentru izomerizarea C_5–C_6 schema procesului Penex este dată în fig. 170.

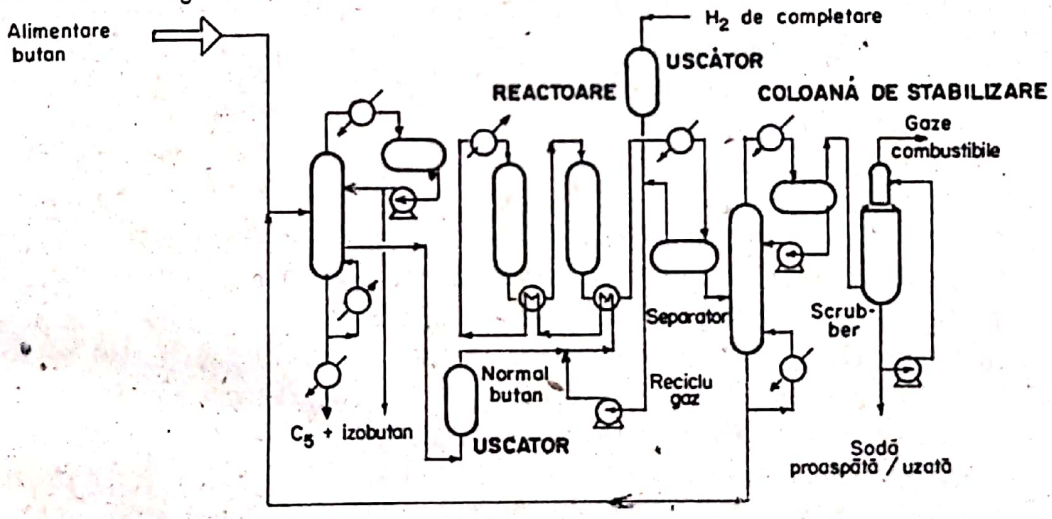


Fig. 169. Schema de flux a instalației de izomerizare a n-butanului. [71]

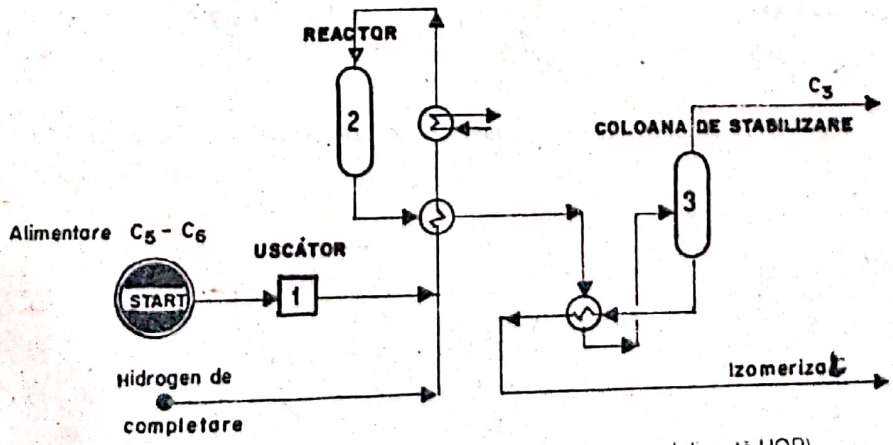


Fig. 170. Schema instalației de izomerizare C_5–C_6 (Procesul Penex-sub licență UOP)
Legendă: 1-adsorber cu sită moleculară; 2-reactor; 3-coloană de stabilizare

Scanned with OKEN Scanner

Reactia de izomerizare este usor exotermă. În unele procese se introduce o mică cantitate de cloruri organice pentru promotarea reacției. În reactia de izomerizare nu se consumă hidrogen. dar el este necesar pentru a preîntâmpina polimerizarea olefinelor care se formează ca produse intermediare în reactia de izomerizare. La ieșirea din reactor continutul în izobutan este de ~ 60% (corespunzător compoziției de echilibru termodinamic). Normal pentanul si în unele cazuri amestecul de n-pentan și n-hexan sunt izomerizați în vederea cresterii cifrei octanice cu 30.6 octani in cazul pentanului si cu 77 octani în cazul conversiei n-hexanului în izohexan. Regimul de izomerizare al n-pentanului: temperatură 115-150°C; presiune 28-40 bar; viteză volumară 2.8 h^{-1}; ratie molară de H_2: HC 0.5 (sau 80 Nmc H_2 pe metru cub de mat. primă).

Tabelul 155. **Parametrii tipici de operare, catalizatorii folosiți si performantele unor procese de izomerizare nC_5-nC_6**

Parametrii	PENEX UOP	BRITISH PETROLEUM	IZOMAR-SHELL	UNION-CARBIDE
Catalizator	Pt γAl_2O_3 $AlCl_3$	Pt ηAl_2O_3 Cl	Pt zeolit	Pt zeolit
Injectie de halogen	da	da	nu	nu
Condiții de lucru				
temperatură °C	120-205	90-160	230-290	230-290
presiune, bar	21-70	27	14-35	14-35
viteză volunmară, mat. pr. h^{-1}	2	2	1-3	1-3
raport molar H_2 : HC		1.5	1-4	1-4
Randament C_5+		99.0	97.4	96.8
Cifră octanică COR	83.8	83.8	82.1	90.7

Tabelul 156. **Efectele izomerizării fracției C_5/C_6 (COR = 70)**

Tipul izomerizării	Catalizator și COR – izomerizat	
	alumină activă	zeolit
izomerizare printr-o singură trecere	83	80
izomerizare cu deizopentenizare	84	82
conversie la Ipsorb	90	88
conversie la Hexorb	92	90

În cazul cuplului de instalații: izomerizare-separare izo-Pentan de n-Pentan (isosiv) cu recircularea n-Pentanului în alimentarea izomerizării se asigură conversia integrală a normal Pentanului în izo-Pentan. Acest cuplu de instalații se comercializează de firmă UOP sub denumirea de UOP "TIP". Condițiile de operare sunt: presiunea 1,76-3.5 MPa, temperatura 150-205°C. Se folosesc catalizatori bifuncționali în strat fix, în cazul procesului IPSORB sub licență IFP materia primă este introdusă în coloana de deizopentanizare, iar produsul de la baza coloanei se amestecă cu hidrogen se încălzeste și alimentează reactorul de izomerizare, după care normal parafinele se separă pe site moleculare și se recirculă în alimentarea coloanei de deizopentanizare). În cazul procesului Hexorb, licență IFP, materia primă este introdusă în secția de separare pe site moleculare împreună cu izomerizatul din secția de reacție; n C_5-C_6 separat, se amestecă cu hidrogenul, se încălzeste și alimentează reactorul în care are loc izomerizarea. În tabelul 155 sunt prezentate cifrele octanice ale izomerizatelor și catalizatorii folosiți în diferite variante de izomerizare. Investițiile și consumurile specifice tipice sunt date în tabelul 157.

Tabelul 157. **Investiția specifică și consumurile specifice tipice ale unor procese de izomerizare**

	Investiția specifică $/mc materie primă	total consum energetic kgcc/mc
TIP-UOP	8180*	
IPSORB-IFP	12600**	49.66
HEXORB-IFP	15000**	65.7

*) Fără sistemul de protecție "Safe Cat [52]; **) Fără costul metalelor nobile

Scanned with OKEN Scanner

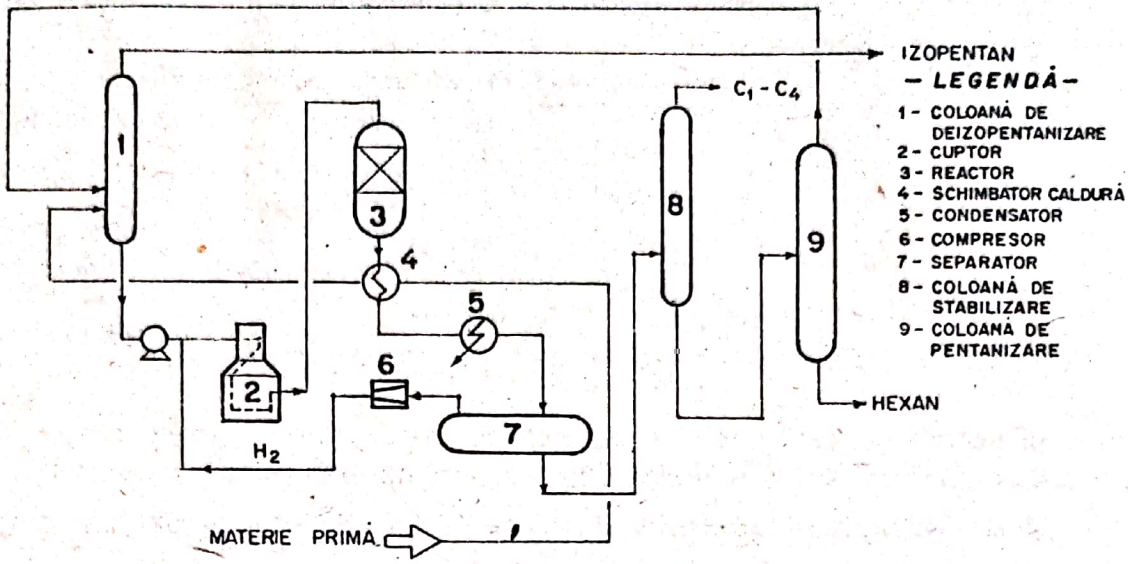


Fig.171. Schema instalației de izomerizare C_5–C_6

izomerizare olefine în izoolefine folosind procesele "Pentasom și Butason" sub licență UOP. Pentru izomerizarea n-pentenei și n-butenei cu producere de izopentenă și izobutenă pentru producere de MTBE și TAME. Procesele Pentasom și Butason, sunt procese catalitice eterogene, în condiții moderate de lucru. Procesul Pentason este integrat în schema de fabricare a TAME respectiv în complexul de instalații Intermax - sub licența UOP (Fig. 172) și respectiv în schema integrată a proceselor Buteson și Intermax.

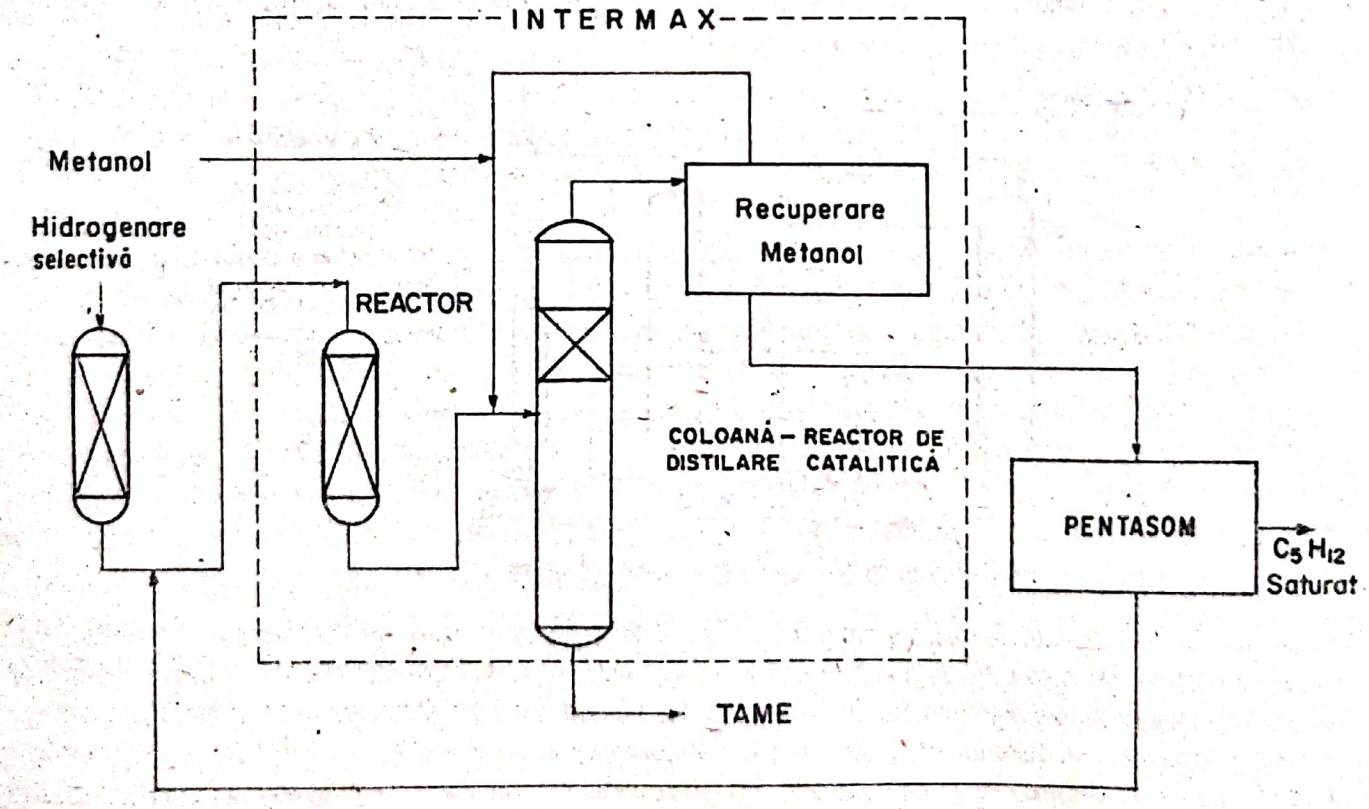


Fig. 172. Schema integrată a proceselor Pentason și Inetermax

izomorfizm - proprietatea atomilor, ionilor sau moleculelor, care converg după structură și compoziție. Prin substituirea unuia cu altul în cristale formează cristale amestecate, cu compoziție modificată. (De exemplu KCl și KBr; $BaSO_4$ și $RaSO_4$; $FeCO_3$ și $SeBO_3$; KH_2 și K_2AsO_4).

Scanned with OKEN Scanner

Izopren - 2 metil-butadienă-1,3. $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$ M 68,11; d_4^{20} 0,68095; n_D^{20} 1,4219; C_p 154 J/(molK); ΔH_f-49,40 kJ/mol; ΔH^0_t 4,83 kJ/mol. ΔH^0_v 26,3 kJ/mol. ΔH_a-3186,58 kJ/mol; p_{cr} 3,86 MPa; t, 211 C; d_{cr} 0,247 g/cm^3. Lichid incolor, ușor oxidabil, cu accentuată tendință de polimerizare. Condițiile de calitate pentru cauciucul izoprenic sunt date în tabelul 158.

Tabelul 158. **Compoziția tipică a cauciucului izoprenic comercial.**

	Produs din izobutilenă	Produs din izopentan
Izopren min.	93.0	97.0
Sumă butani și pentani max.	1.0	3.0
Piperilene max.	0.02	0.02
Ciclopentadienă max.	0.0001	0.0001

t_{inf}=-48 °C; limite de explozie 1,7-11,5% vol ; concentrația limită admisibilă 40 mg/mc.

izo-Propil-benzen (Cumen) C_9H_{12}, hidrocarbură din clasa arenelor, omolog superior al benzenului (v. hidrocarburi aromatice). Masa moleculară 120,2. d_4^{20}=0,8618, n_D^{20}= 1,4915. t_{cr}= 351,4 °C . p_{cr}= 3,22 MPa. ΔH^0_{for}= -41,3 (25 °C) kJ/mol, t_{inf}= 38 °C, t_t= -96,0 °C, t_f= 152,4 °C. Se obține prin alchilarea benzenului cu propenă

$$C_6H_6 + CH_3CH{=}CH_2 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$$

Dintre tehnologiile aplicate industrial pentru producerea izo-Propil-benzenului de înaltă puritate din propilenă și benzen menționăm tehnologia CD CUMENE, folosind distilarea catalitică (CD-catalytic distillation) sub licență ABB Lummus Crest and Chemical Research & Licensing, a Nova Company. Schema de flux a acestei tehnologii este dată în fig. 173. Coloana de distilare catalitică asigură simultan reacția și fracționarea într-un singur aparat. Din zona de reacție a coloanei se scoate în mod continuu produsul. Temperatura și presiunea scăzută reduc investiția, cresc siguranța și reduc emisiile de compuși volatili.

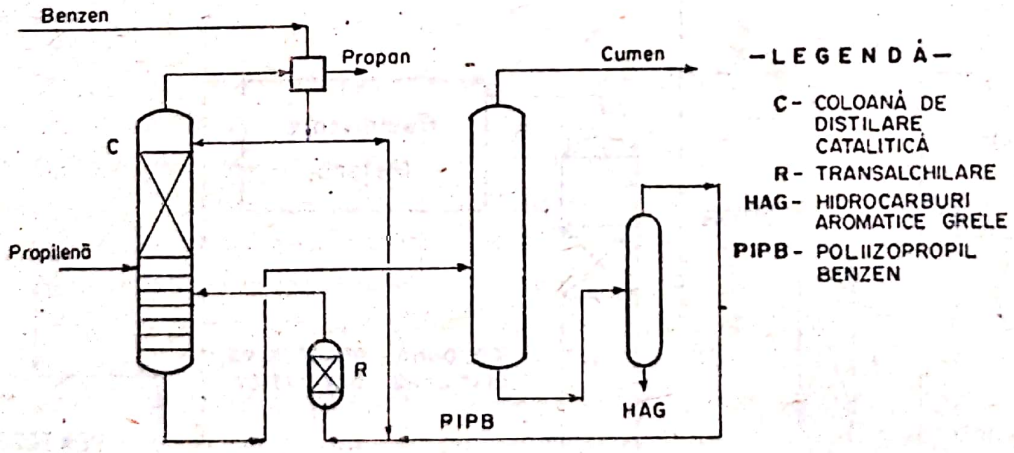


Fig. 173. Schema de flux a instalației de fabricare a izo-Propil-benzenului.

Vaporii de la vârful coloanei de distilare catalitică (1) sunt condensați, propanul și hidrocarburile mai ușoare sunt scoase din sistem, iar restul de produs se reintroduce ca reflux la vârful coloanei (1). De la baza coloanei de distilare catalitică produsul este introdus în coloana de fracționare a izo-propil-benzenului, iar hidrocarburile mai grele sunt introduse în coloana de fracționare a poliizopropil-benzenului care se introduce în reactorul de transalchilare (R) în vederea conversiei PIPB în IPB. Hidrocarburile aromatice grele se scot de la baza coloanei de fracționare a PIPB și se dirijează la rezervor. Procesul de alchilare a benzenului cu propilena are loc în prezența catalizatorului de clorură de aluminiu, acid clorhidric. În fig. 174 se prezintă schema de flux a instalației de fabricare a izo-propil-benzenului prin alchilare sub licență Kellog Co. și Monsanto.

Scanned with OKEN Scanner

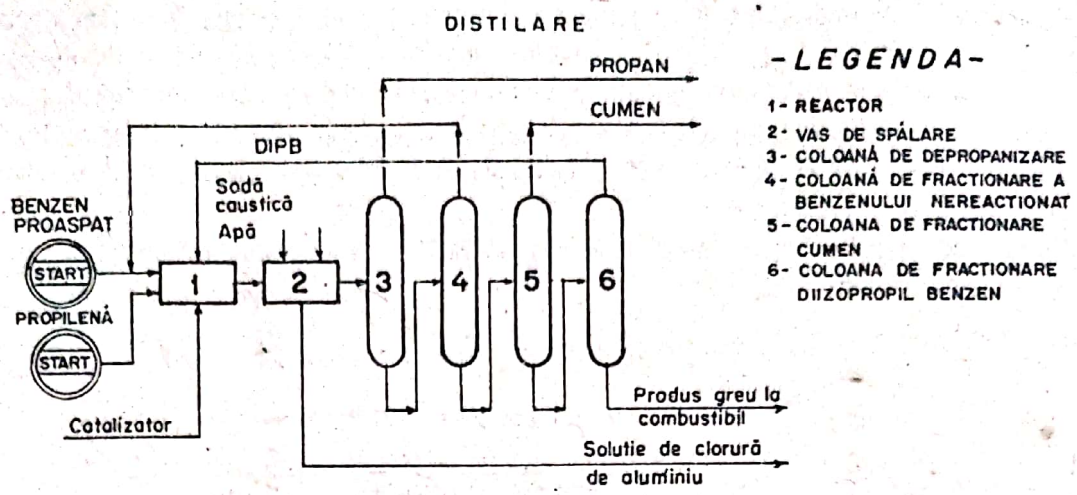


Fig. 174. Schema de flux a instalației de fabricare a izo-Propil-benzenului sub licență Kellog și Monsanto.

Benzenul proaspăt și benzenul recirculat împreună cu propilena alimentază reactorul de alchilare (1) și în prezența catalizatorului de clorură de aluminiu și acid clorhidric, la temperaturi și presiuni relativ scăzute are loc reacția de alchilare. Efluentul din zona de alchilare se amestecă cu DIPB-recirculat și împreună alimentează zona de transalchilare în vederea conversiei DIPB la IPB. Efluentul din reactor este spălat cu apă și cu sodă în vasul (2) pentru a îndepărta urmele de acid înainte de trenul de coloane de fracționare. Coloanele de fracționare (3-6) sunt proiectate pentru a separa propanul din propilena de alimentare, benzenul nereacționat, izopopilbenzenul și diizopropilbenzenul. O mică cantitate de produse mai grele separate la baza ultimei coloane de fracționare (6) se dirijează în rezervorul de combustibil lichid. Randamentul de izo-propil-benzen este de 99% din benzenul și propilena de alimentare. Pentru producerea a 100 kg de cumen cu puritate de 99,9% gr se consumă 65,6 kg benzen și 35,5 kg propilenă. În cazul procesului CDTECH consumurile specifice pe tona de cumen sunt: 652 kg benzen: 352 kg de propilenă; puritatea cumeului min 99,9%; energie electrică 17 kWh; căldură 610.10^3 kcal ($2554 \cdot 10^3$ J); producție de abur 1,56 to; apă de răcire 1,1 m^3; investiția specifică 72 $ / tonă, an; (Bază instalație cu o capacitate de 100000 to/an cumen amplasată în SUA. Gulf Coast).

izotermă, transformare termodinamică în care temperatura este constantă. Ecuațiile de bază pentru transformările izoterme sunt: pV = const. ; T = const. ; dT = 0.

izotopi, specii de atomi ai aceluiași element, care au aceeași sarcină nucleară (deci același număr atomic), dar mase atomice diferite. Izotopii unui element ocupă același loc în sistemul periodic al elementelor și au proprietăți chimice și multe proprietăți fizice foarte asemănătoare, aproape identice. În general, proporția izotopilor într-un element (compoziția lui izotopică) este aceeași în toți produșii naturali care conțin elementul respectiv. Izotopia elementelor este un fenomen foarte răspândit, care se întâlnește atât la elementele radioactive, cât și la elementele stabile. Majoritatea elementelor sunt amestecuri de izotopi. Dintre toate elementele stabile cunoscute, numai 21 sunt alcătuite dintr-un singur fel de atomi și pot fi denumite deci elemente unitare (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nd, Rh, J, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Ta, Au și Bi). În afară de izotopii stabili, unele elemente conțin, în proporții relativ mici, și izotopi radioactivi (de ex.: $^{40}_{19}K$, $^{87}_{37}Rb$, etc.). Numărul izotopilor elementelor a putut fi considerabil mărit prin obținerea lor pe cale artificială cu ajutorul reacțiilor nucleare. Cei mai mulți dintre izotopii astfel obținuți, numiți de obicei izotopi artificiali, sunt radioactivi, deci instabili [5].

Scanned with OKEN Scanner

îmbătrânirea materialelor are loc ca urmare a proceselor chimice și fizice care conduc la modificări ale propietăților materialelor. La metale îmbătrânirea modifică: ductilitatea, limita de curgere, rezilienta. Pentru prevenirea accidentelor datorate îmbătrânirii materialelor prin proiecte se prevăd măsurile de întretinere, inspectie, regim de functionare și duratele normate pentru utilaje, aparate, conducte. Serviciile de inspectii de instalații țin evidența modificărilor ce au loc în timp și dispun înlocuirea materialelor și echipamentelor care nu mai prezintă siguranță în functionare.

înălțimea flăcării fără fum, parametru de calitate pentru petrolul lampant și petrolul turboreactor. Se poate calcula cu relația [109]:

$$\hat{I}F = 21,5 - 165\left(d_4^{20} - 0,81\right) + 1260\left(d_4^{20} - 0,81\right)^2$$

$$\hat{I}F = 1,6505B - 1,0112B^2 - 8,7$$

$$B = \frac{100}{0,0061P - 0,03392N - 0,13518A}$$

în care: P conținut de hidrocarburi parafinice; N - conținut de hidrocarburi cicloparafinice; A - conținut de hidrocarburi aromatice.

încercarea materialelor se face prin:

-analiza propietăților de material și formă și determinarea caracteristicilor de material.

-controlul calității materialului în timpul achiziției, montării și exploatării (pentru a corespunde prevederilor din proiecte și din prescripțiile tehnice ale furnizorului)

-supravegerea stării materialelor în timpul exploatării instalațiilor, utilajelor, conductelor și a altor sisteme tehnice

-urmărirea comportării în timp, cercetarea și clasificarea condițiilor de deteriorare.

Scanned with OKEN Scanner

îmbătrânirea materialelor are loc ca urmare a proceselor chimice și fizice care conduc la modificări ale propietăților materialelor. La metale îmbătrânirea modifică: ductilitatea, limita de curgere, rezilienta. Pentru prevenirea accidentelor datorate îmbătrânirii materialelor prin proiecte se prevăd măsurile de întretinere, inspecție, regim de funcționare și duratele normate pentru utilaje, aparate, conducte. Serviciile de inspecții de instalații tin evidenta modificărilor ce au loc în timp și dispun înlocuirea materialelor și echipamentelor care nu mai prezintă siguranță în functionare.

înălțimea flăcării fără fum, parametru de calitate pentru petrolul lampant și petrolul turboreactor. Se poate calcula cu relația [109]:

$$\hat{I}F = 21,5 - 165\left(d_4^{20} - 0,81\right) + 1260\left(d_4^{20} - 0,81\right)^2$$

$$\hat{I}F = 1,6505B - 1,0112B^2 - 8,7$$

$$B = \frac{100}{0,0061P - 0,03392N - 0,13518A}$$

în care: P cotinut de hidrocarburi parafinice; N - continut de hidrocarburi cicloparafinice; A - continut de hidrocarburi aromatice.

încercarea materialelor se face prin:

-analiza propietăților de material și formă și determinarea caracteristicilor de material.

-controlul calității materialului în timpul achiziției, montării și exploatării (pentru a corespunde prevederilor din proiecte și din prescripțiile tehnice ale furnizorului).

-supravegerea stării materialelor în timpul exploatării instalațiilor, utilajelor, conductelor și a altor sisteme tehnice

-urmărirea comportării în timp, cercetarea și clasificarea condițiilor de deteriorare.

Scanned with OKEN Scanner

kerogen partea organică a șisturilor bituminoase combustibile formată din hidrocarburi aciclice, aromatice, și acizi organici, compuși cu sulf, azot etc. În tabelul 159 se dau principalele caracteristici ale kerogenului provenit din diferite șisturi bituminoase.

Tabelul 159. **Caracteristicile kerogenurilor din diferite șisturi bitumunoase combustibile.**

Parametri, compoziție chimică	Sursa 1	Sursa 2
hidrocarburi	75-78	60-70
hidrogen	9-10	7-8
oxigen	10	până la 20
sulf	1,5-1,7	8-11
gaze	15	15
fracție lichidă	80	80
putere calorifică MJ/kg	>50	30-35
randament de substanțe volatile (%)	70-80	70-80

Kieselgur - dioxid de siliciu hidratat.

Scanned with OKEN Scanner

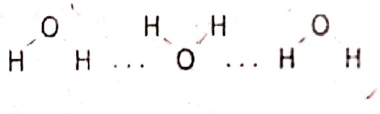
lacuri bituminoase, soluții peliculare pe bază de bitumuri petroliere. Pentru obținerea lacurilor se folosesc bitumuri care conțin 40-48% asfaltene (M până la 200.000), rășini (M 600-1000), 34-35%, carbene și carboizi 15 % uleiuri minerale (M 350-500). Solventul poate fi: terebentină, white spirite, xileni, etc. În compoziția anumitor lacuri bituminoase mai intră rășini epoxidice sau fenolice.

laser, (abreviere a frazei: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation amplificarea luminii ca rezultat al stimulării radiațiilor), dispozitive care transformă diferite forme de energie (electrică, luminoasă, chimică, termică ș.a.) în radiații electromagnetice coerente. La baza funcționării laserilor stă procesul de emisie forțată a radiațiilor electromagnetice (fotoni) de către atomi și alte sisteme cuantice, aflate în stare excitată.

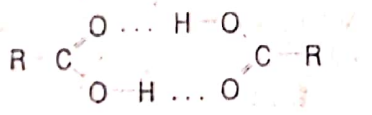
laser chimic, dispozitiv pentru transformarea directă a energiei reacției chimice în radiații electromagnetice coerente. Petru realizarea laserilor chimici se folosesc reacții, viteza cărora depășește viteza de stabilire a echilibrului energiei degajate. De regulă sunt reacții în care participă atomi chimici activi sau radicali. Între acestea un loc aparate îl ocupă reacțiile în lanț și reacțiile în lanț ramificat în care atomi și radicalii liberi iau nastere în timpul reacțiilor.

legătură, stare a sistemelor, în care ca urmare a interacției dintre atomii compușilor, prin intermediul electronilor se formează substanțe chimice a cărei energie totală este inferioară sumei energiilor elementelor inițiale.

legătură coordinativă (de tip donor-acceptor) la formarea căreia donorul participă cu un dublet de electroni indivizibil, iar acceptorul, acceptă perechea de electroni cu care își completează orbitalul liber $A: + \square B \rightarrow A:B$ Caz particular al legăturii coordinative este legătura hidrogenului. Legăturile hidrogenului pot fi de tip X.H.....B.Y, formate ca urmare a acțiunii hidrogenului din moleculă X-H, legate covalent cu atomul electronegativ X, cu atomul B al moleculei BY, caracterizată de o pereche de electroni indivizibili orientată în lungul liniei acestei legături. Prin formarea legăturii hidrogenului, în calitate de punte a legăturii se unesc două fragmente X și B-Y în care X și B reprezintă atomi electronegativi mai frecvent O, N, F și mai rar S, Cl s.a. Se deosebesc legături intermoleculare ale hidrogenului cum sunt:

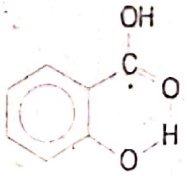


legături asociate ale hidrogenului între moleculele apei



legături asociate ale hidrogenului între moleculele acizilor carboxilici

și legături ale hidrogenului în interiorul moleculei ca de exemplu:



Legătură de hidrogen în interiorul moleculei acidului salicilic. (Acid 2-hidroxi-benzoic)

legătură covalentă, care se realizează prin intermediul a una, două sau trei dublete de electroni (la formare a unui dublet de regulă fiecare atom participă cu un electron desperecheat). Legăturile covalente pot fi: polare, nepolare, simple, multiple (dublă - triplă).

legătură delocalizată, legătură covalentă în care orbitali moleculari cuprind mai mult de doi atomi (vezi benzen).

legătură ionică, legătură de tip chimic caracterizată prin existența redistribuirii planului electronic ai atomului în moleculă comparativ cu ai atomului liber. (în care are loc interacțiunea electrostatică a ionilor cu sarcini de semn contrar). Trebuie privită drept caz limită a legăturii polare covalente.

legătură metalică, care se stabilește între atomii unui metal în rețeaua cristalină a acestuia.

legătură semipolară, denumire folosită uneori pentru legături covalente în care perechea de electroni prin intermediul căreia se realizează provine de la un singur atom. Atomul care cedează electronii este donorul, iar cel care-i primește acceptorul. Se mai numește și legătură dativă.

legătură simplă, legătură chimică covalentă realizată prin intermediul unei perechi de electroni de valență, stabilită între atomi de specii identice sau diferite. Electronii legăturii simple sunt de tip σ și domeniul lor de localizare coincide cu axa care unește nucleele celor doi atomi legați. Legătura simplă este cea mai stabilă

Scanned with OKEN Scanner

legătură covalentă și conferă compușilor în care apare maximum de stabilitate. În reacțiile chimice legătura simplă se poate scinda homolitic sau heterolitic, după condiții. Prezența sa în compușii organici determină caracterul saturat al acestora. În tabelul 160 sunt date unele caracteristici ale legăturilor simple din compușii organici.

Tabelul 160. **Unele caracteristici ale legăturii simple din compușii organici**

Legătura	Energia		Distanța Å	Frecvența infraroșu, cm^{-1}
	kcal/mol	kJ/mol		
C C	82,6	345,83	1,54	1000
C H	98,7	413,237	1,08	2800-3300
C O	85,5	357,97	1,31-1,46	1150
C N	72,8	304,799	1,47	1100
C S	65	272,142	1,81	650
C—X	116(F) 51(I)	485,669 213,527	1,36 2,14	750 450
N X	83	347,504	1,00	3300-3400

legătură triplă. legătură chimică covalentă realizată prin cuplarea a trei perechi de electroni de valență între doi atomi identici sau deosebiți a căror covalență este egală cu cel puțin trei. De ex.:

C C C N

Tabelul 161. **Unele caracteristici ale legăturii triple**

Legătura	Energia		Distanța Å	Frecvența infraroșu, cm^{-1}
	kcal/mol	kJ/mol		
C C	198	828,986	1,21	2220
C N	210	879,228	1,15	2250

Legătura triplă este prezentă în compuși de tipul nitrililor, alchinelor sau derivaților lor. Prezența ei într-o moleculă organică conferă acesteia un caracter nesaturat.

legături conjugate, două sau mai multe legături duble dispuse într-o catenă liniară sau ciclică în mod alternant cu legături simple. De ex.:

CH_2 CH CH CH_2 Butadienă

CH_2 CH CH CH CH CH_2 Hexatrienă

Ciclooctatetraenă

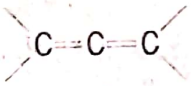
Sistemele nesaturate cu legături duble conjugate au, în afară de proprietățile caracteristice nesaturării, și proprietăți aduse de această dispoziție a legăturilor duble, ca adiția 1-4, sinteză dien etc. Apar la alcadiene de tip butadienic și la derivații lor. Se mai numesc legături duble dispuse 1-3[5].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 162. **Unele caracteristici ale legăturii duble**

Legătura	Energia		Distanța Å	Frecvența infrarosu, cm^{-1}
	kcal/mol	kJ/mol		
C=C	100	418,68	1,32-1,34	1590-1640
C=O	142-146	594,525-611,273	1,16-1,20	1695-1745
C=N	94	393,559	1,34	1640, 2100 - 2150
C=S	103	431,24	1,54	1530

legături cumulate, două legături duble dispuse la același atom de carbon, de tipul:



Astfel de sisteme au o stabilitate redusă datorită tensionării valențelor atomului de carbon central. Sunt caracteristice alcadienelor de tip alenic și derivaților lor. Pot genera izomerie alenică. Se mai numesc legături duble dispuse 1-2.

legături disjuncte, două sau mai multe legături duble dispuse într-o catenă liniară sau ciclică, în așa mod încât între ele să existe un număr oarecare de legături simple. De ex.:

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ Hexadienă 1,5

Substanțele cu un astfel de sistem de legături duble au comportarea obișnuită a compușilor nesaturați. Se întâlnesc la alcadienele de tip disjunct și la derivații lor. Se mai numesc și legături izolate sau legături duble dispuse 1-*n*, *n* fiind egal sau mai mare decât patru.

legături prin forțe Van der Waals, forțe de atracție slabe, care se exercită între moleculele substanțelor solide, lichide și gazoase și explică posibilitatea lichefierii și solidificării acestora. În substanțele gazoase, la presiune redusă, forțele Van der Waals sunt neglijabile, dar devin importante pe măsură ce presiunea crește. Existența acestor forțe a dus la necesitatea de a se modifica ecuația de stare a gazelor perfecte pentru a o face aplicabilă gazelor reale. Forțele Van der Waals au un rol important în substanțele lichide și mai ales solide, asigurând coeziunea acestora. Se compun din următoarele trei tipuri de interacții: forțe de orientare, forțe de inducție și forțe de dispersie. Forțele de orientare se exercită între molecule polare; în urma atracției polilor opuși ai moleculelor polare și a repulsiei polilor de același semn, moleculele tind să adopte o așezare orientată. Forțele de inducție se exercită între molecule polare și nepolare; dipolul moleculei polare induce un moment electric în molecula nepolară, între care are loc o atracție. Forțele de dispersie se exercită între toate moleculele polare sau nepolare[5].

legea acțiunii maselor, lege conform căreia raportul dintre produsul concentrației substatelor ieșite din reacție și produsul concentrației substanțelor intrate în reacție la echilibru este o constantă. În cazul reacției de esterificare a acidului acetic cu alcool etilic:

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

legea acțiunii maselor poate fi exprimată astfel: $\frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} = K$. Pentru cazul general, în care a moli din specia A reacționează cu b moli din specia *B* și poate forma *c* moli din specia *C* și *d* moli din specia *D*, adică $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$, legea poate fi exprimată matematic prin relația generală: $\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K$. Se aplică tuturor sistemelor chimice la echilibru.

legea conservării masei, lege generală a chimiei intuită de M.V. Lomonosov încă din 1748, descoperită și formulată de A.L. Lavoisier în 1777 astfel: în natură nimic nu se pierde, nimic nu se câștigă, totul se transformă

În timp. enunțul legii a căpătat diferite formulări, dintre care cea mai adecvată este: masa unui sistem chimic care evoluează rămâne constantă. Împreună cu alte legi (a proporțiilor definite, a echivalenților etc.), legea conservării masei stă la baza calculului stoechiometric în chimie.

legea echivalenților, lege potrivit căreia substanțele simple sau compuse reacționează între ele în cantități proporționale cu echvalenții lor chimici. Se mai numește și legea proporțiilor echivalente.

legea periodicității, lege conform căreia proprietățile fizice și chimice ale elementelor sunt funcțiuni periodice ale maselor lor atomice. Ea precizează relația dintre proprietățile fizice și chimice ale elementelor și locul lor în sistemul periodic.

legea proporțiilor definite, elementele și substanțele compuse reacționează între ele în raporturi de masă bine definite, ceea ce face ca indiferent de calea pe care se obține un anumit compus el să aibe întotdeauna aceiași compoziție.

legea proporțiilor multiple, când o cantitate constantă dintr-un element "A" se combină cu diferite cantități r, r_1, r_2, r_3, r_4, etc., dintr-un alt element "*B*" cantități r_1, r_2, r_3, r_4, sunt multipli întregi ai cantității r.

legea volumelor constante: suma volumelor substanțelor gazoase rezultate dintr-o reacție, în fază gazoasă, este mai mică sau cel mult egală (niciodată mai mare) cu suma volumelor substanțelor gazoase intrate în reacție. Formularea actuală afirmă că: volumele a două gaze care se combină se află atât între ele, cât și față de volumul combinației rezultate într-un raport de numere întregi și mici [5].

legea lui Amagat, $V = V_1 + V_2 + \ldots + V_n = \sum_{i=1}^{n} V_i$, în care: V - este volumul amestecului, V_1, V_2, ..., V_n,- volume parțiale ale componenților (volumul pe care fiecare component din amestecul de gaze îl are, dacă din amestec s-ar îndepărta restul de componenți cu condiția menținerii presiunii inițiale și a temperaturii amestecului).

legea lui Avogadro, lege potrivit căreia volume egale din gaze diferite, luate în aceleași condiții de presiune si temperatură, conțin același număr de molecule. Un mol de gaz ideal în condiții normale (760 mm Hg și 0°C) conține $N = 6{,}022045 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}, iar volumul molar este de $22{,}41383 \cdot 10^{-3}$ /mol.

legea lui Boyle Mariot, la o temperatură constantă produsul dintre presiunea și volumul unei cantități date dintr-un gaz oarecare este constant.

$$\frac{V_0}{V_t} = \frac{P_t}{P_0} \qquad V_0 \cdot P_0 = V_t \cdot P_t = V \cdot P = \text{const.}, \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} (T = \text{const.})$$

legea lui Charles, la volum constant presiunea exercitată de o cantitate anume de gaz este proporțională cu temperatura sa absolută: $p = \frac{nR}{V}T$

legea lui Dalton, presiunea totală a unui amestec de gaze este egală cu suma presiunilor parțiale pe care ar avea-o fiecare gaz în lipsa celorlalți: $p_i = \pi \cdot y_i$, , în care: p_i- presiunea parțială a componentului *i*, y_i - fracția molară a componentului în fază de vapori, π-presiunea totală a vaporilor, în sistem. $p = \frac{RT}{V}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)$

legea lui Gay Lussac - Charles. Gazele perfecte încălzite, într-un interval dat de temperaturi, la presiune constantă se dilată cu aceiași fracțiune din volumul inițial: $V = V_0(1 + \alpha t)$, în care: α -coeficientul de dilatare termică la presiune constantă, $\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{273} \cdot \frac{1}{^oC}$. La presiune constantă volumele aceleiași cantități de gaz perfect sunt direct proporționale cu temperaturile absolute.

legea lui Henry, lege conform căreia masa unui gaz care se dizolvă sau este absorbiăt într-un volum dat de dizolvant este direct proporțională cu presiunea gazului, la suprafața soluției, la temperatură constantă.

$S_{gaz} = k \cdot p_{gaz}$. Astfel, la aceeași temperatură dacă într-un volum l de dizolvant, la presiunea p, se dizolvă *n* grame de gaz, la presiunea 2p se vor dizolva 2*n* grame de gaz. Legea lui Henry se aplică numai în domeniul concentrațiilor mici de gaze și pentru cazurile în care gazul nu reacționează cu dizolvantul.

legea lui Kirchhoff

- **legea conservării sarcinii**: Suma sarcinilor care intră în unitatea de timp într-un nod de circuit electric este aceiași cu suma sarcinilor care ies din nod.
- **legea conservării energiei**: În fiecare circuit electric într-un interval de timp determinat, energia furnizată de surse este egală cu cea primită de consumatori.

Scanned with OKEN Scanner

legea lui Moseley, lege conform căreia frecventa unei linii din spectrul de raze X al unui element este proporțională cu numărul de ordine al elementului în sistemul periodic: se referă la relația dintre structura atomilor și proprietățile lor. Formulată matematic, legea lui Moseley se exprimă astfel: $\sqrt{\nu} = k(Z-a)$, unde: ν este frecvența, Z numărul de ordineal elementului, în tabelul periodicității, *k* o constantă de proporționalitate pentru toate seriile spectrului (care are valoarea $2,47 \cdot 10^{15}$), iar *"a"* o constantă caracteristică pentru liniile spectrale ale fiecărei serii (pentru seria k, a = 1).

legea lui Planck - reprezintă legea de distribuție a intensității de radiație I_λ în funcție de lungimea de undă λ, pentru corpul negru la diferite temperaturi. I_λ - Intensitatea de radiație pe unitatea de suprafață a unui corp, în unitatea de timp, pe o anumită lungime de undă. $I_{\lambda,0} = C_1/\lambda^5[\exp.(C_2/\lambda T)-1][W/m^2]$
$C_1 = 0.374 \cdot 10^{-15}$ $C_2 = 0.014388 m \cdot k$;T-K

legea lui Raoult, presiunea parțială de vapori a oricărui component poate fi calculată din compoziția fazei lichide cu relația [70]: $p_i = P_i x_i$, în care: p_i- presiunea parțială a componentului *i*; P_i - presiunea vaporilor saturați ai componentului ; x_i- fracția molară a componentului *i* în fază lichidă.

legea lui Stefan Boltzmann - stabilește pentru corpul negru, pe baza legii lui Planck, dependența puterii totale de emisie de temperatura absolută a corpului. $E_0 = \int_0^\infty I_{\lambda,0} d\lambda = C_0(T/100)^4$ [W/m²], în care: C_0 = 5.67 W/m²K⁴ este coeficientul de radiație al corpului negru. Pentru corpurile cenușii, legea Stefan-Boltzmann are forma: $E = \varepsilon E_0 = \varepsilon C_0(T/100)^4$- $C(T/100)^4$, [W/m²]; $C = \varepsilon C_0$ - este coeficientul de radiație al corpului cenușiu în W/m²K⁴.

legea lui Stokes, viteza de separare a componentului mai ușor dintr-un amestec (V_v) este proporțională cu pătratul diametrului particulelor, cu diferența maselor volumice $\rho_a - \rho_p$ și invers proporțională cu vâscozitatea. În cazul separării particulelor de produse petroliere din apele reziduale: $V_v = \frac{gd^2}{18\mu}(\rho_a - \rho_p)$ m/s, în care: d - diametrul particulelor de hidrocarburi considerate sfere; ρ_a - ρ_p - diferența maselor volumice ale apei ρ_a și a produsului ρ_p; μ - vâscozitatea dinamică în N_s/m^2; g - accelerația gravitației în m/s²

legile electrolizei, legi care guvernează procesul de electroliză. Au fost descoperite de M. Faraday si pot fi formulate în modul următor: a) cantitatea de substanță care se separă în timpul electrolizei este proporțională cu cantitatea de electricitate care trece prin soluție, adică cu intensitatea curentului și durata trecerii lui; b) la trecerea unei cantități egale de electricitate prin soluții de diferiți electroliți, se separă cantități echivalente de substanță, cantități de substanță proporționale cu echivalenții lor chimici. Pentru depunerea prin electroliză a unui echivalent gram din orice substanță este necesară o cantitate de electricitate egală cu aproximativ 96.500 coulombi.

lichid, stare de agregare a substanței, intermediară între stările de agregare solid și gaz. Lichidele sunt fluide care curg, care nu au o anumită formă, pot lua forma vasului în care sunt introduse sau să ocupe suprafața pe care curg, menținându-și volumul. La presiuni și temperaturi superioare presiunii și temperaturii critice a substanței, proprietățile lichidului și a gazului nu se mai deosebesc. Cele mai importante proprietăți ale substanțelor lichide în echilibru termodinamic sunt: densitatea d, coeficientul termic de dilatare volumară, α_v coeficientul izotermic de compresibilitate β_T, capacitatea calorică C_p și C_v la presiune și respectiv la volum constant, entalpia de vaporizare $\Delta H_{vap.}$, tensiunea superficială σ, constanta dielectrică ε, indicele de refracție n_D.

lichide hidraulice, substanțe folosite în sistemele în care este necesar să se transmită forța prin intermediul unui lichid, în vederea punerii în acțiune a unor mecanisme. Lichidele hidraulice se folosesc în transmisiile hidraulice ale avioanelor, escavatoarelor, buldozerelor, în sistemele de frânare a autovehiculelor, la comanda unor robinete cum este cazul ventilelor glisante în instalațiile de cracare catalitică, a robinetelor de golire rapidă din instalatiile de cocsare întârziată și în multe alte sisteme de comandă care necesită un înalt grad de siguranță. Lichidele hidraulice trebuie să fie stabile, atât în cazul depozitării cât și în exploatare, să nu formeze depuneri, să aibe un coeficient mic de compresibilitate, temperaturi scăzute de congelare (între - 35 până la - 70°C), temperaturi ridicate de inflamare și aprindere (t_{inf} în creuzet deschis 100-200°C), să aibe o presiune de vapori scăzută, să nu spumeze, să aibe proprietăți lubrifiante și antiuzură, să nu conțină impurități mecanice, în special abrazive si să

Scanned with OKEN Scanner

nu-și modifice brusc vâscozitatea cu modificarea temperaturii. Lichidele hidraulice nu trebuie să fie corozive și nu trebuie să atace materialele din care sunt confecționate, piesele cu care vin în contact, în mod special a elementelor de etanșare (garniturilor). În unele domenii de utilizare se cere să nu fie combustibile. Lichidele hidraulice se clasifică în: puțin vâscoase ν_{50} =3,5 mm²/s, mediu vâscoase (ν_{50}= 8,14 mm²/s), cu vâscozitate ridicată ν_{50}= 20-30 mm²/s). Majoritatea lichidelor hidraulice se fabrică din fracții petroliere înalt rafinate. Lichidele hidraulice necombustibile se produc din glicerină-apă.

limite admisibile pentru compușii toxici, sunt limitele compușilor toxici în mediul ambiant care practic nu au efecte dăunătoare asupra organismului uman. În tabelul 161 sunt date limitele maxime admisibile pentru emisiile unor compuși poluanți în zonele locuite.

Tabelul 163. **Limite maxime admisibile pentru emisile de compuși poluanți în zonele locuite**

Compuși poluanți tipici din rafinării și combinate petrochimice	Concentrație maxim admisibilă mg/m³ (CMA)	
	valoarea limită maximă pentru o determinare	valoarea medie pe 24 de ore, limită maximă admisibilă
acetonă	0.35	0.35
acid acetic	0,2	0.06
amoniac	0,2	0,04
benzen	1,5	0,1
benzină	5,0	1,5
clor	0.1	0,03
dicloretan	3,0	1,0
fenol	0.01	0,03
formaldehidă	0,035	0,012
hidrogen sulfurat	0,008	0,008
izopropilbenzen	0,014	0,014
metanol	1,0	0,5
oxid de azot (IV)	0,085	0,04
oxid de carbon (II)	5	3
oxid de sulf (IV)	0.5	0,05
piridină	0.08	0.08
stiren	0,04	0,02
toluen	0,6	0,6

În gazele arse de la eșapamentele auto vehicolelor 75% din totalul compușilor poluanți este oxidul de carbon, 15% hidrocarburi nearse, 7% oxizi de azot, 1% oxizi de sulf, 1% particule solide, 1% diverse. Benzopirenul și compușii cu metale grele (ca de exemplu plumbul, cadmiu, etc.) au acțiuni otrăvitoare.

limite de explozie, reprezintă concentrațiile în care substanțele combustibile (hidrocarburi, țiței, produse petroliere, compuși organici etc.) formează amestecuri explozibile cu aerul. Limitele de explozie delimitează domeniul în care se produce explozia unei substanțe inflamabile, (cuprins între limita inferioară și limita superioară), exprimate în procente volum de gaz în amestec cu aerul.

Tabelul 164. **Limite de explozie ale unor substanțe**

	Limite de explozie			
	inferioară		superioară	
	% vol.	g/m³	% vol.	g/m³
metan	5	33	15	100
etilenă	3,02	31	34	413

Scanned with OKEN Scanner

	Limite de explozie			
	inferioară		superioară	
	% vol.	g/m³	% vol.	g/m³
etan	2	37,52	12	157,26
acetilenă	2,5	16	80	880
propilenă	2,0	35	11,1	210
propan	2,1	39	9,5	180
ciclopropan	2,4	42,01	10,4	182,50
i-butan	1,8	43,51	8,4	203,09
i-butenă	6		28,58	
butenă	1,6	37,35	10,0	233,41
1-3 butadienă	2,0	45,45	12,0	302,08
cis-butenă	1,7	39,68	9,0	210,08
trans-butenă	1,8	42,01	9,7	226,43
n-butan	1,8	37,0	8,4	220,02
i-pentan	1,3		7,6	
1-pentenă	1,4		87	
n-pentan	1,4		8,3	
n-hexan	1,2		7,7	
ciclohexan	1,3		8,35	
n-heptan	1,0		7,0	
n-decan	0,78		2,6	
benzen	1,3		7,9	
toluen	1,27		7	
naftalină	0,9		5,9	
diclormetan	13		18	
clorbenzen	1,3		11	
metanol	5,5		36,5	
etanol	3,1		20	
acetonă	2,1		13	
etilenoxid	3		100	
benzină	1,3		6,0	
petrol	1,16		6,0	
hidrogen	4,1		74,2	
hidrogen sulfurat	4,3		45,2	

Modificarea temperaturii influențează limitele de explozie. Amestecurile de 6,5% metan cu aerul exploadează la temperatura ambinată, pe când cele cu 4,9% vol. metan pot exploda dacă se găsesc la temperatura de 400°C. Cu creșterea temperaturii limitele de explozie se lărgesc, iar viteza de ardere crește (constanta de viteză a reacției dublându-se la fiecare creștere a temperaturii cu 10°C). Cu cresterea presiunii limitele de explozie se modifică. În cazul gazelor naturale la presiuni mai mici decât 50 mm Hg nu se formează amestecuri explozibile cu aerul. La creșterea presiunii, domeniul de explozie se lărgește datorită, în special, creșterii bruste a limitei superioare, care de la 15% ajunge la 60% vol., limita inferioară rămânând aproximativ constantă. Limitele de

Scanned with OKEN Scanner

explozie se restrâng, când sunt prezente în amestec gaze inerte (azot sau dioxid de carbon). Când concentrația de gaz inert depășește o anumită limită, explozia nu mai are loc. Datorită acestor efecte, gazele inerte se folosesc pentru purjarea unor instalații industriale, înainte de punerea în funcțiune, cât și sub formă de perne de protecție. În tabelul 164 sunt date limitele inferioare și limitele superioare de exploatie ale unor substanțe, din industria de prelucrare a hidrocarburilor.

limite admisibile de inflamabilitate, reprezintă limitele în care vaporii de hidrocarburi și unele gaze formează cu aerul amestecuri combustibile. În tabelul 165 sunt date limitele de inflamabilitate a unor gaze.

Tabelul 165. **Limitele de inflamabilitate (aproximative) a unor gaze în aer (condiții termice și barice standard)**

Gazul	limită inferioară (% volumice)	limită superioară (% volumice)
H_2	4	75
CO + vapori H_2O	12,5	74
CH_4	5,3	15
C_2H_6	3,0	12,5
C_3H_8	2,2	9,5
n-C_4H_{10}	1,9	8,5
C_2H_4	3,1	32
CH_3=CH–CH_3	2,4	10,3
gaz de cărbune	5,3	31
gaz de apă	6-9	55-70
gaz natural	4,8	13,5

Efectul scăderii presiunii sub cea atmosferică este ilustrat în figura 175.

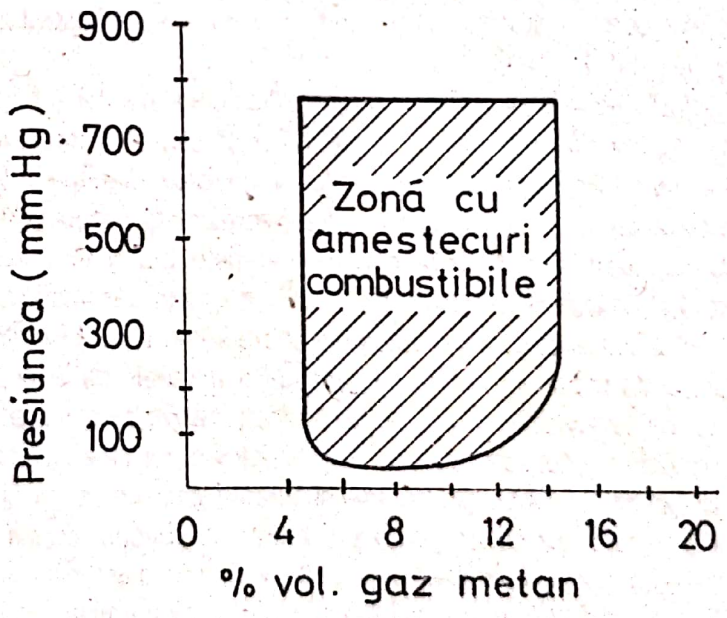


Fig. 175. Efectul scăderii presiunii sub cea atmosferică asupra limitelor de inflamabilitate a amestecului de gaz metan cu aer.

limonit, amestec natural de oxizi de fier hidratați, $Fe_2O_3H_2O$ și FeO(OH), rezultat din alternarea unor minerale de fier. Are o culoare brună, roșie, sau cel mai des, galbenă. Folosit în metalurgia fierului ca minereu. [5]

liniar alchil benzen (LAB), intermediar pentru producerea detergenților biodegradabili. Se obține prin alchilarea benzenului cu hidrocarburi liniare C_{10}–C_{14}. În fig.176 este dată schema instalației de fabricare a LAB-lui. În cazul în care hidrocarburilor C_{10}–C_{14} sunt normal parafine, acestea sunt supuse dehidrogenării în reactorul 1 (Pacol). Pentru producerea 1 kg de LAB se consumă 0,83kg de n-parafine de puritate 98% gr și 0,34 kg benzen de puritate 99,9% gr.

Scanned with OKEN Scanner

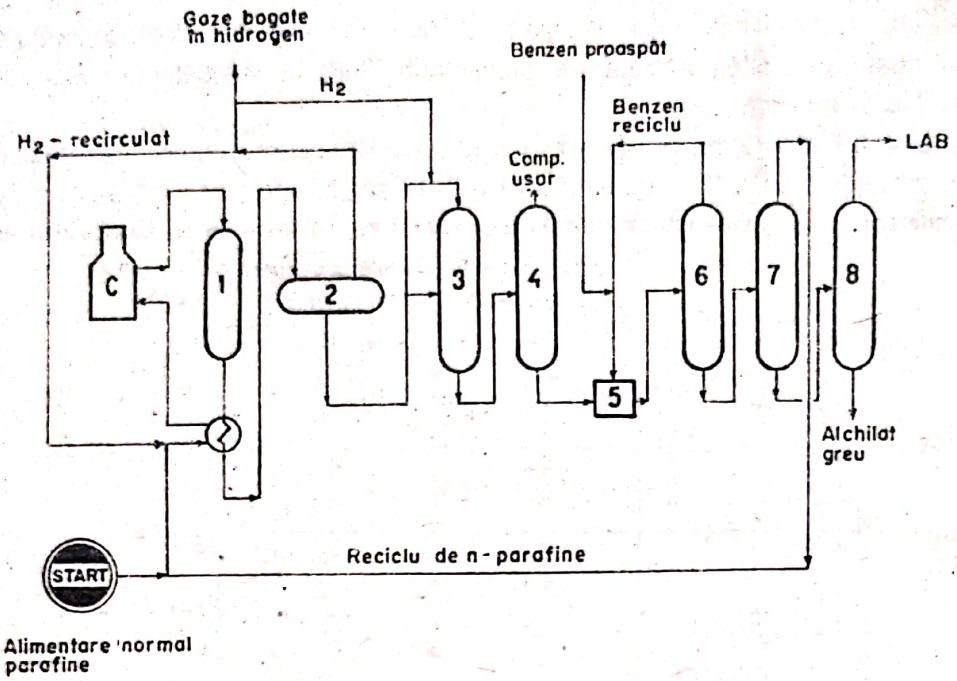


Fig. 176. Schema instalației de fabricare a LAB sub licența U.O.P.
Legendă: C-cuptor; 1-reactor de dehidrogenare; 2-separator efluent;
3-reactor pentru hidrogenarea diolefinelor în monoolefine (De fine); 4-striper; 5-reactor de alchilare (Detal);
6-coloană de fracționare benzen; 7-coloană pentru separarea parafinelor nereacționate;
8-coloană de separare a LAB de alchilatul greu.

liofili, substanțe care se dizolvă într-un anumit lichid, a căror coloizi se leagă cu particulele solventului în care sunt dispersați.

liofobi sunt substanțe a căror coloizi resping particulele solventului în care sunt dispersati.

lubrifiant, substanță minerală sau organică, naturală sau de sinteză, solidă, semisolidă sau lichidă, capabilă să realizeze pelicule aderente pe suprafețe solide în mișcare, menite să reducă la minimum frecarea. Prin utilizarea lubrifianților se asigură o funcționare optimă și prelungită a tuturor tipurilor de mecanisme care au piese în mișcare. Ca lubrifiant sunt folosite diferite materiale ca: grafit, uleiuri minerale, unsori consistente, uleiuri siliconice etc. Lubrifianții se clasifică după SAE, pe baza vâscozității la două temperaturi. Dacă se determină vâscozitatea unui ulei la două temperaturi, se poate determina vâscozitățile la alte temperaturi (în intervalul dintre 260°C și punctul de tulburare-vâscozitățile uleiurilor minerale se înscriu în graficul ASTM pe o linie dreaptă). La temperaturi de peste 100°C vâscozitatea uleiurilor minerale nu mai prezintă o variație mare a vâscozității, chiar la uleiurile cu indici de vâscozitate scăzuți, datorită valorilor mici ale vâscozităților.

lubrifianți sinteticii, se obțin din diferite substanțe chimice, cu o structură predeterminată, corespunzătoare proprietăților pe care trebuie să le aibe produsul obținut. Există următoarele fluide sintetice principale: *polialfaolefine* (sinteză de hidrocrarburi); *esteri organici* (diesteri și poliesteri); *poliglicoli*; *fosfat esteri*; *siliconi*; *amestecuri*. În tabelul 166 se prezintă unele date comparative dintre un ulei petrolier și unul sintetic (ISO VG-320).

Tabelul 166. **Caracteristicile unui ulei petrolier și ale unui ulei sintetic**

Caracteristic	ulei petrolier	ulei sintetic
indice de vâscozitate	95	140
conductibilitate termică de transfer kJ/m²°C	0,4424	0,5296
coeficientiul de frecare	0,101	0,086
Temperatură de fluiditate (pour point) °C/ °F	-15/+5	-42,7/- 45

Comparativ cu lubrifianții petrolieri cei sintetici prezintă următoarele avantaje: *1.* Au o stabilitate termică și rezistență la oxidare, îmbunătățite; *2.* Caracteristicile vâscozitate - temperatură sunt mai bune; *3.* Caracteristici de volatilitate mai bune; *4.* Proprietăți de fricțiune preferabile; *5.* Proprietățile mai bune de transfer de căldură; *6.*Temperaturi mai ridicate de inflamare și de autoaprindere.

Scanned with OKEN Scanner

macrocinetică, (originea cuvântului din limba greacă *makros* - mare și *kinetkos* - care pune în mișcare), studiază legitățile cineticii reacțiilor chimice care sunt însoțite de procese de transfer de masă, energie, sarcini electrice, impuls. În sens mai restrâns, macrocinetica studiază influența proceselor de transfer de masă și transfer de căldură asupra vitezelor de reacție. În special în cazurile de cataliză eterogenă, difuzia internă și externă poate influența vitezele unor reacții. Macrocinetica analizează reacțiile chimice, mecanismul celor care au loc în mai multe etape succesive și determină vteza fazei celei mai lente, care limtează viteza întregului proces (v. cinetică chimică) [48].

macromolecule, molecule ale polimerilor de dimensiuni mari, comparativ cu moleculele obișnuite, alcătuite dintr-un număr foarte mare de atomi, uniți între ei prin legături covalente și a căror masă moleculară este cuprinsă în general, între 10^4 și 10^6. [5]

macromonomeri, oligomeri care au la unul din capetele macromoleculei o grupă funcțională capabilă să participe la continuarea reacției în lanț (de polimerizare, policondensare). Macromonomerii se obțin din hidrocarburi nesaturate (izobutenă, stiren) și din diferiți monomeri cum sunt: clorură de vinil, acrilati, eteri vinilici, etilenoxid, lactone, aziridin, cicloxiloxani etc.. Macromonomerii se folosesc pentru producerea așa numiților polimeri hibrizi compuși care au în compoziția lor diferite substanțe.

maltene, componente cu temperaturi ridicate de fierbere conținute în reziduurile petroliere, solubile în hidrocarburile saturate care fierb la tempraturi mici. Conțin hidrocarburi cu temperaturi de fierbere de peste 350-450°C, uleiuri petroliere. Maltenele trec în soluții prin extracție cu hidrocarburi alcanice (C_5-C_6), eteri petrolieri sau benzine și astfel se separă de asfaltene, carbene si carboide(insolubile în alcani).

masă, simbol "m" mărime fizică care reprezintă unitatea de măsură pentru proprietățile de inerție și gravitaționale ale substanțelor (unitate de măsură kg).

masă atomică, masă atomică relativă, exprmată în unități atomice de masă. Unitatea atomică de masă "u.m.a." este egală cu a 12ª parte din masa atomului de carbon ^{12}C (izotop), respectiv $(1,6605655 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27}$ kg.

masă molară (M) (denumiri mai vechi: masă moleculară, greutate moleculară) este definită prin următoarea relație: $M_i = m_i / n_i$ unde m_i este masa (unei cantități i de substanță) și $n_i = N_i / N_A$ cantitatea de substanță i definită ca raportul dintre numărul de particule N și numărul (constanta) lui Avogadro N_A. În tabelul 167 sunt date masele molare medii ($\bar{M}_i$) ale unor fracții petroliere.

Tabelul 167. **Valori aproximative ale maselor molare medii pentru unele fracțiuni petroliere**

Fracțiunea petrolieră	M
benzine	100-130
petroluri	180-200
motorine	210-240
uleiuri, 20 cSt/50 °C	300-360
uleiuri, 100 cSt/50 °C	370-470
păcură	485-495
extract de la solventarea motorinei	280
extract de la solventarea uleiului mediu	320
extract de la solventarea uleiului greu	400
extract de la solventarea uleiului rezidual	480-560

materiale compozite sunt materiale constituite din componente eterogene solide, legate puternic între ele. În funcție de structura lor se împart în [68]:
-materiale compozite cu granule (dispersii)
-materiale compozite cu fibre
-materiale compozite stratificate (laminate)
-materiale compozite prin acoperire de suprafață

materiale plastice, produse de sinteză, cu compoziție neomogenă, care pot fi prelucrate prin turnare, presare,

Scanned with OKEN Scanner

injectare, suflare, etc. În compoziția materialelor plastice intră drept component de bază un produs macromolecular oarecare, căruia i se adaugă, în diferite proporții, plastifianți pentru micșorarea fragilității și a rigidității, materiale de umplutură (făină de lemn, caolin, vată de sticlă, azbest, cretă etc.) pentru a-i mări rezistența, stabilizatori și antioxidanți cu rolul de a împiedica îmbătrânirea, lubrifianți pentru a favoriza curgerea și coloranți. Masele plastice se împart în următoarele două categorii: termoplaste și reactoplaste. *Termoplastele* sunt obținute din polimeri liniari sau ramificați, copolimeri, și amestecurile lor. În această categorie intră poliolefinele (polietilena, polipropilena, poli-4-metil-1pentenă, policlorură de vinil, polistiren, pentenă) policlorura de vinil, polistiren, polivinil acetații, fluoroplaștii. *Reactoplaști*, sunt materiale plastice lichide sau solide capabile ca prin încălzire să se transforme în fluide vâscoase, capabile să reacționeze cu oligomeri (rășini) care se întăresc la temperaturi ridicate, sau în prezența întăritorilor, în polimeri sticloși care ireversibil pierd-proprietatea de a putea fi transformați în fluide vâscoase. După reactivitate oligomerii maselor plastice se împart în: fenoloplastici (pe bază de rășini fenolice - formaldehide) aminoplaști (pe bază de uree și rășini melamino-formaldehidă) epoxiplaști (pe bază de rășini epoxi), efiroplaști (pe bază de oligomeri acrilici), imidoplaști (pe bază de oligoemide sau amestec de monomeri).

materiale polimerizate (materiale artificiale) sunt materiale organice de tip macromolecular. Macromoleculele se obțin sintetic din compuși cu greutate moleculară mică (monomeri) prin procedee de polimerizare, prin condensare și prin adiție [ ]

mărimi de stare, sunt mărimile macrosfizice de echilibru a sistemelor termodinamice.

-extensive, sunt acelea care depind de cantitatea de substanță a sistemului termodinamic, ca de exemplu volumul, greutatea.

-externe, sunt acelea a căror valoare exprimă condițiile macrofizice exterioare aie sistemelor ca de exemplu "volumul".

-intensive, sunt acelea care depind de cantitatea de substanță a sistemului ca de exemplu: presiunea, temperatura, volumul specific, căldura specifică. Parametrii de stare intensivi se numesc parametrii de stare ai sistemului.

-interne, sunt acelea care precizează condițiile interioare ale sistemului ca de exemplu cantitatea de substanță din sistem, energia sistemeului.

mecanismul de reacție, reprezintă totalitatea reacțiilor elementare în succesiunea lor și care conduc la transformarea reactanților în produșii de reacție (descrisă prin ecuația stoechiometriçă a reacției).

membrane de rupere, folosite pe aparate tehnologice și pe conducte, în multe cazuri înaintea supapelor de siguranță pentru a proteja sistemele și a se evita pierderile. Membrana lucrează ca o membrană sferică subțire având raza R și grosimea A, fixată pe conturul cu diametrul D. Presiunea la care membrana se rupe se calculează cu relația: $P_r = \frac{2\Delta_0 \sigma_a}{R}$, în care: Δ_0- grosimea membranei, σ_a- rezistența metalului la întindere; R - se determină de fabricații de membrane în funcție de elasticitatea materialului folosit.

membrane semipermeabile, pelicule sau plăci prin care un component dintr-o soluție trece, iar altul nu trece. Membranele pot fi sub formă de geluri, metalice sau din diferiți polimeri.

Se folosesc pentru separări de gaze (Ex. separarea hidrogenului din gazele de rafinărie, separarea CO_2 din gazele naturale, etc.).

Merox, denumire comercială a procesului catalitic de oxidare a mercaptanilor cu transformarea acestora în disulfuri.

meta. *1.* Prefix de compunere pentru denumirea derivaților disubstituiți 1-3 ai benzenului (de ex. meta-Xilen, meta-Crezol, meta-Dinitrobenzen etc.); *2.* Element de compunere a denumirii unor acizi minerali în forme parțial hidratate (de ex. acid metafosforic, metastanic etc.).

metacrilat de metil, $C_5H_8O_2$, ester metilic al acidului metilacrilic. M 100,11 t. 100°C. Se obține prin esterificarea acidului metilacrilic cu alcool metilic:

$$CH_2=C(CH_3)-COOH + CH_3-OH \rightarrow CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$$

Lichid incolor, insolubil în apă, cu miros neplăcut. Are tendință de polimerizare, fapt care îl face util la fabricarea

polimerilor acrilici de tipul Plexiglasului.

metale, elemente chimice electropozitive, caracterizate printr-un ansamblu de proprietăți fizice și chimice bine definite (luciu metalic, opacitate, conductibilitate termică și electrică, maleabilitate și ductilitate, formează rețele cristaline etc.), prin care se deosebesc de celelalte substanțe (nemetale sau combinații).

metale alcaline, denumire folosită pentru elementele din grupa I principală a sistemului periodic: Litiu (Li), Sodiu (Na), Potasiu (K), Rubidiu (Rb), Cesiu (Cs) și Franciu (Fr), datorită caracterului bazic, alcalin, al hidroxizilor acestor elemente. În sistemul periodic, metalele alcaline urmează după gazele rare și în consecință, se caracterizează prin prezența unui singur electron în stratul exterior (într-un substrat s):

metale alcalino-pământoase, denumire folosită pentru elementele Beriliu (Be), Magneziu (Mg), Calciu (Ca), Stronțiu (Sr), Bariu (Ba) și Radiu (Ra), din grupa a II-a principală a sistemului periodic. Denumirea se datorește faptului că oxizii și hidroxizii reprezentanților caracteristici ai acestei grupe (Calciu, Stronțiu și Bariu) au o comportare intermediară între cei ai metalelor alcaline și ai Aluminiului, reprezentantul unei grupe de oxizi cunoscuți sub denumirea de "pământuri". Metalele alcalino-pământoase se caracterizează prin prezența a doi electroni în stratul exterior (într-un substrat s)[5]. În tabelul 168 sunt date metalele și semimetalele și unele caracteristici ale acestora

Tabelul 168. **Metale și semimetale**

Denumire	sim-bol	Z	masă atomică uma	densitate g/cm³	duritate			temperaturi		număr de izotopi
					H.B.	M	H.V.	t_t	t_f	
Actiniu,(A)	Ac	89	221-231	10,1				1050±5	3300	23; IVL** ^{227}Ac
Aluminiu	Al	13	26,981	2,6989		2,6		660	2452	1 stabil ^{27}Ac
Americiu	Am	95	236-246	13,67				1173	2607	13; IVL ^{243}Am
Antimoniu (SM)	Sb	51	121,75	6,68	325			630.5	1635-1645	2 stabili : ^{121}Sb, ^{123}Sb
Argint	Ag	47	107,87	10,50	25	2,7		960.5	2212	2 stabili : ^{107}Ag, ^{109}Ag
Arsen (SM)	As	33	74,9216	5,74	1500	3,5			t_{sub}615, pt 817	1 stabil : ^{75}As
Aur	Au	79	196,966	19,32		2,5		1064,4	2880	1 stabil : ^{197}Au
Bariu(AP)	Ba	56	137,33	3,78		2		727	1637	7 stabili
Beriliu (AP)	Be	4	9,01218	1,816	1060±1320			1287	2471	1 stabil : ^{9}Be
Bismut	Bi	83	208,98	9,80		2,5		271,4	1564	1 stabil : ^{209}Bi
Bor (SM)	B	5	10,811	2,35		9,3		2074	2550	2 stabili : ^{10}B, ^{11}B
Cadmiu	Cd	48	112,41	8,64		2		321,1	766,5	8 stabili
Calciu(AP)	Ca	20	40,08	1,54		1,5		842	1495	6 stabili
Ceriu(L)	Ce	58	140,12	Ce 6,768				804±5	3470	4
Cesiu	Cs	55	132,905	1,90		0,2		28,5	705	1 stabil ^{133}Cs
Cobalt	Co	27	58,933	8,90	470±1230			1494	2960	2 stabili : ^{59}Co, $^{}$Co
Crom	Cr	24	51,996	7,2		5		1890	2480	4 stabili
Cupru	Cu	29	63,546	8,96		3		1083	2567	2 stabili : ^{63}Cu, ^{65}Cu
Curiu(A)	Cm	96	237-251					1358	3110	15, IVL ^{248}Cm
Fermiu/A	Fm	100	255							izotop a-activ ^{253}Fm T½=22h
Fier	Fe	26	55,847	7,86		4-5		1535	2750	4 activi

Denumire	simbol	Z	masă atomică uma	densitate g/cm³	duritate			temperaturi		număr de izotopi
					H.B.	M	H.V.	t_f	t_f	
Gadoliniu (L)	Gd	64	157,27	αGa7,886*				1312±1,5	2830	7
Galiu	Ga	31	69,72	6,0948	25MPa			29,78	2005	2 : ^{69}Ga, ^{71}Ga
Germaniu (SM)	Ge	32	72,59	5,33		6-6,5		933,25	2850	4 stabili
Hafniu	Hf	72	178,49	13,82	1,1-1,2			2230	5400	6
Holmiu (L)	Ho	67	164,93	8,779*				1500±25	2380	1
Indiu	In	49	114,82	7,31		1,1-1,2		156,78	2024	2 : ^{115}In, ^{113}In
Iridiu	Ir	77	192,22	22,65		6,25		2447	4380	2 : ^{193}In, ^{191}In
Lantan (L)	La	57	138,91	6,162*	363			920±5	3470	2 : ^{139}La, ^{138}La
Litiu	Li	3	6,941	0,533	7850			180,54	1340	2 : ^{6}Li, ^{7}Li
Lutețiu (L)	Lu	71	174,967	9,849*				1675±25		2 : ^{175}Lu, ^{176}Lu
Magneziu (AP)	Mg	12	24,305	1,74	300-350			650	1105	3 : ^{24}Mg, ^{25}Mg, ^{26}Mg
Mangan	Mn	25	54,938	7,44	αMn70 γMn20			1244	2080	1 stabil : ^{55}Mn
Mendeleeviu (A)	Md	101	256							13; IVL : ^{258}Md
Mercur	Hg	80	200,59	135,46				-38,89	357,25	7 stabili
Molibden	Mo	42	95,94	10,2	1,5-1,6			2623	4830	7 stabili
Neodim (L)	Nd	60	144,24	αNd7,007				1024±5	3210	7
Neptuniu	Np	93	227-241	20,45				639	4082	15
Nichel	Ni	28	58,69	8,90	700-1000			1455	2900	5
Niobiu	Nb	41	92,906	8,57	450			2477	4760	1 stabil : ^{93}Nb
Nobeliu	No	102	251-259							9; IVL : ^{259}No; T½=1h
Osmiu	Os	76	190,2	22,61		3-4		3027	5027	7 stabili
Paladiu	Pd	46	106,42	12,03		37-39		1554	2940	6 stabili
Platină	Pt	78	195,06	21,45	390-420	4,3	38-40	1769	~ 3800	4 stabili : ^{194}Pt, ^{195}Pt, ^{196}Pt, ^{198}Pt și 2 radioactivi T½(^{190}Pt)=6,9·10^{11} ani, T½(^{192}Pt)=10^{15} ani
Plumb	Pb	82	217,19	11,34		1,5		327,4	1740	4 stabili
Plutoniu (A)	Pu	94		232-246,06				640	3352	15; T½(^{239}Pu)=2·10^{4} ani, se folosește drept combustibil în reactoare nucleare alături de ^{235}U și ^{233}U
Poloniu(R)	Po	84	84	208,9824				254	962	24; T½(^{210}Po)=138,401 z
Potasiu(m. alcalin)	K	19	39,0983	0,862		0,5		63,51	761	2 stabili : ^{39}K și ^{41}K
Praseodim (L)	Pr	59	140,907	αPr 6,769				935±5	3017	1
Prometiu (L)	Pm	61	(147)							instabil; artificial
Protactiniu (A)	Pa	91	231,0359							12, toți instabili
Radiu (R, AP)	Ra	88	226,0254	6				960	1140	12, toți instabili

Scanned with OKEN Scanner

Denumire	simbol	Z	masă atomică uma	densitate g/cm³	duritate			temperaturi		număr de izotopi
					H.B.	M	H.V.	t_i	t_f	
Reniu	Re	75	186,207	20,9			250	3180±20	5900	2 stabili : ^{185}Re si ^{187}Re
Rodiu	Rh	45	102,9055	12,44	139			1966	4500	1 stabil : ^{103}Rh
Rubidiu	Rb	37	85,4678	1,532		0,3	-	38,7	696	2 : ^{85}Rb, ^{87}Rb
Ruteniu	Ru	44	101,07	12,3		6,4		2450	3727	7 stabili
Samariu (L)	Sm	62	150,36	7,537*				1072±5	1670	7
Scandiu	Sc	21	44,95591	3,02	75-100			1539	~2700	1 stabil în ^{45}Sc
Seleniu	Se	34	78,96	4,79		2		220,2	685	6 stabili
Siliciu (S.M.)	Si	14	28,0855	2,33		7		1415	3249	3 stabili : ^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si
Sodiu (alcalin)	Na	11	22,98977	0,96842		0,4		97,86	883,15	1 stabil : ^{23}Na
Staniu	Sn	50	118,710	7,29	αSn 62 βSn 152	1,8		231,9	~2600	10
Stronțiu (AP)	Sr	38	87,62	2,63		1,8		771	1384	4 stabili
Taliu	Tl	81	204,383	αTl 11,85		1,3		303	1457	2 stabili : ^{203}Tl, ^{205}Tl
Tantal	Ta	73	180,9479	11,69	50	6		2996	5300	2 naturali : ^{181}TA, ^{180}Ta
Telur (Te)	Te	52	127,50	6,25	18,43	2,3		44,8	990	8 stabili
Terbiu	Tb	65	158,9254	8,253*				1308±10	2480	
Titan	Ti	22	47,88	4,505	100-150			1665±5	3227	5 stabili
Toriu (A)	Th	90	232,0381	11,72*	70			1750	3500± 4200	1 : ^{232}Th, T½=1,39·10^{10} ani
Tuliu (L)	Tm	69	168,9342	9,318*				1600±50	1720	1
Uraniu (A)	U	92	238,0289	αU 19,12			220	1130±1	3813	3 : ^{238}U, ^{235}U, ^{234}U, s-au obținut artificial 11; se folosește drept combustibil în reactoare nucleare alături de ^{235}U și ^{233}U
Vanadiu	V	23	50,9415	6,11	600			1920	3400	^{51}V - izotop stabil, ^{50}V slab radioactiv
Wolfram	W	74	183,85	19,32	2000-2300	4,5		3380±10	5900-6000	5 stabili
Yterbiu (L)	Yb	70	173,04	6,953*				824±5	1320	7
Ytriu (pământ rar)	Y	39	88,9059	4,472*	628			1528	3320	1 : ^{89}Y
Zinc	Zn	30	65,39	7,133		2,5		419,5	906±1	5 stabili
Zircoiu	Zr	40	91,244	αZr 6,47	60-70	4,5		18532	3580-3700	7

AP - alcalino-pământos; L- element din grupa lantanidelor (grupă de 14 elemente); A - element din grupa actinidelor (grupă de 14 elemente). Toate sunt elemente radioactive (în natură se găsesc numai U și Th); R - element radioactiv; * - determinare cu raze Röntgen; ** H.B. - duritate Brinell, M - duritate Mohs (v. scara durităților), H.V. - duritate Vikkers; SM - semimetalic; IVL - izotopul cu viața cea mai lungă; T• - timp de înjumătățire.

metale platinice, denumire folosită pentru elementele Ruteniu (Ru), Rodiu (Ro), Paladiu (Pa), Osmiu (Os), Iridiu (Ir) și Platină (Pt) din a doua și a treia triadă a grupei a VIII-a. Metalele platinice formează un număr imens de

Scanned with OKEN Scanner

combinații complexe, încât se poate spune că în multe cazuri ionii complecși reprezintă forma de existență a acestor elemente, în soluție.

metale tranziționale, metale la care electronul distinctiv se situează într-un orbital *d* al celui de-al doilea strat electronic exterior, caracterizându-se printr-un substrat *d* incomplet ocupat. Există patru serii de metale tranziționale, trei cuprinzând câte 10 elemente fiecare (ceea ce corespunde ocupării complete cu electroni a unui substrat *d*), iar a patra incompletă. Metalele tranziționale folosesc locurile vacante ale orbitalilor pentru legarea donorilor de electroni. În tabelele 168-170 sunt date metalele tranziționale din primele trei serii. A doua serie de metale tranziționale cuprinde elementele de la Y(39) la Cd(48), la care se completează substratul 4*d*, substratul 5 s fiind ocupat cu doi electroni. A treia serie de metale tranziționale începe cu La (57) (omolog Scandiului și Ytriului), la care apare primul electron 5*d*. După Lantan, completarea acestui substrat este întreruptă de completarea cu electroni a substratului 4*f* la cele 14 lantanide și este continută de la Hf (număr atomic 72) până la Hg (80)[5]. A patra serie de metale tranziționale începe cu Ac (89) la care apare primul electron 6*d*. în același sens în care a treia serie începe cu lantanul, fiind apoi întreruptă de completarea substratului 5*f* la *actinide*.

Tabelul 169. **Metalele tranziționale din prima serie**

Nr. de ordine	Element	Simbol	3d	4s	structura electronică a straturilor exterioare
21	Scandiu	Sc	1	2	$3d^1 4s^2$
22	Titan	Ti	2	2	$3d^2 4s^2$
23	Vanadiu	V	3	2	$3d^3 4s^2$
24	Crom	Cr	5	1	$3d^5 4s^1$
25	Mangan	Mn	5	2	$3d^5 4s^2$
26	Fier	Fe	6	2	$3d^6 4s^2$
27	Cobalt	Co	7	2	$3d^7 4s^2$
28	Nichel	Ni	8	2	$3d^8 4s^2$
29	Cupru	Cu	10	1	$3d^{10} 4s^1$
30	Zinc	Zn	10	2	$3d^{10} 4s^2$

Tabelul 170. **Metale tranziționale din a doua serie**

Nr. de ordine	Element	Simbol	4d	5s	structura electronică a straturilor exterioare
39	Ytriu	Y	1	2	$4d^1 5s^2$
40	Zirconiu	Zr	2	2	$4d^2 5s^2$
41	Niobiu	Nb	4	1	$4d^4 5s^1$
42	Molibden	Mo	5	1	$4d^5 5s^1$
43	Technetiu	Te	6	1	$4d^6 5s^1$
44	Ruteniu	Ru	7	1	$4d^7 5s^1$
45	Rodiu	Rh	8	1	$4d^8 5s^1$
46	Paladiu	Pd	10		$4d^{10} 5s^0$
47	Argint	Ag	10	1	$4d^{10} 5s^1$
48	Cadmiu	Cd	10	2	$4d^{10} 5s^2$

Tabelul 171. **Metalele tranziționale din a treia serie**

Nr. de ordine	Element	Simbol	5d	6s	structura electronică a straturilor exterioare
57	Lantan	La	1	2	$5d^1 6s^2$
72	Hafniu	Hf	2	2	$5d^2 6s^2$
73	Tantal	Ta	3	2	$5d^3 6s^2$

Scanned with OKEN Scanner

Nr. de ordine	Element	Simbol	5d	6s	structura electronică a straturilor exterioare
71	Wolfram	W	4	2	$5d^4 6s^2$
75	Reniu	Re	5	2	$5d^5 6s^2$
76	Osmiu	Os	6	2	$5d^6 6s^2$
77	Iridiu	Yr	7	2	$5d^7 6s^2$
78	Platină	Pt	9	1	$5d^9 6s^1$
79	Aur	Au	10	1	$5d^{10} 6s^1$
80	Mercur	Hg	10	2	$5d^{10} 6s^2$

Metan, prima hidrocarbură din seria alcanilor (vezi hidrocarburi). În fig. 177 se prezintă principalele direcții de chimizare a metanului.

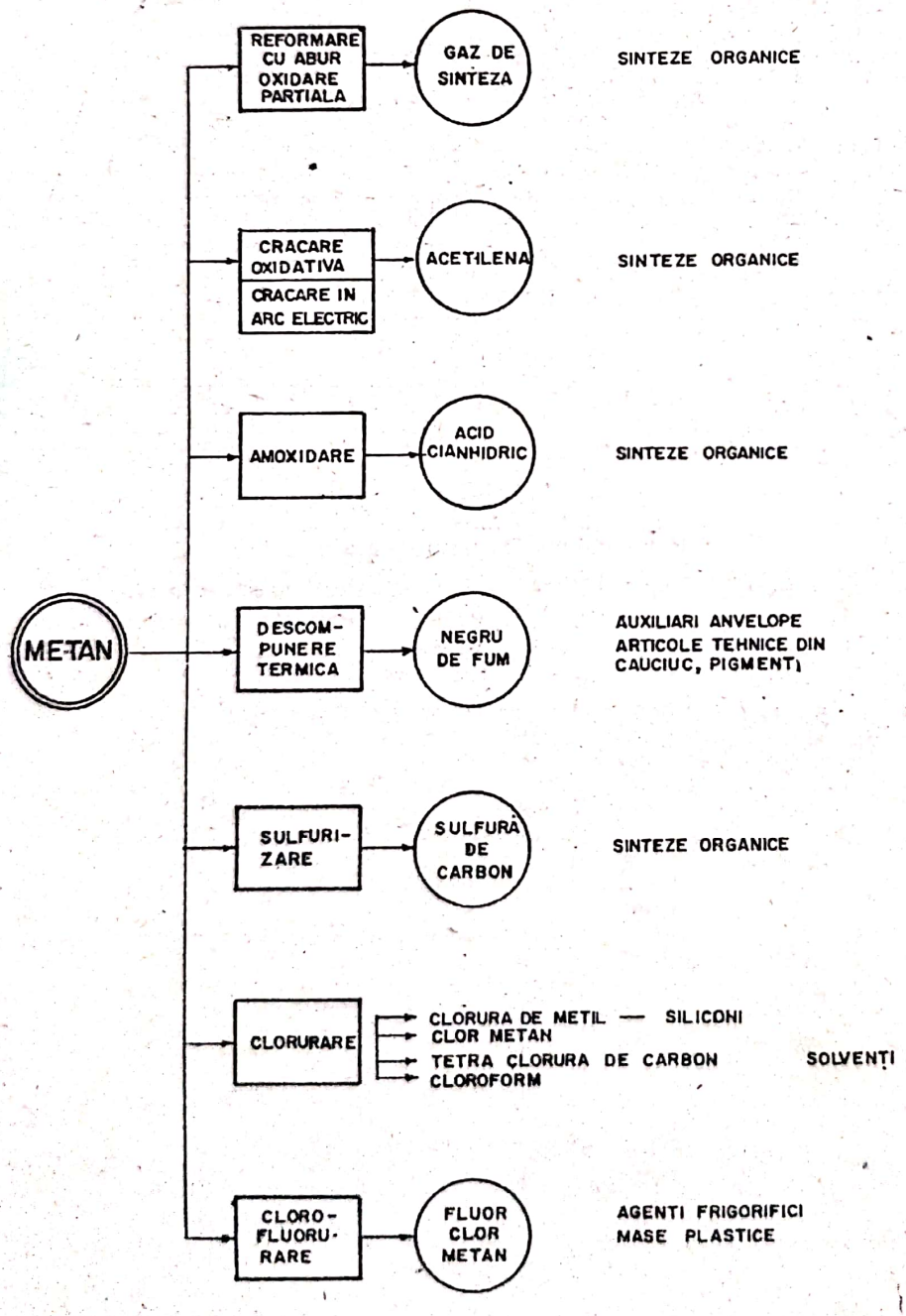


Fig. 177. Principalele direcții de chimizare a metanului.

Scanned with OKEN Scanner

Metanol. $CH_3—OH$, sin. alcool metilic (vezi alcooli). Condițiile de calitate sunt date în tabelul 172, cu proprietățile alcoolilor.

Tabelul 172 **Condițiile de calitate pentru metanolul obținut din gaze naturale**

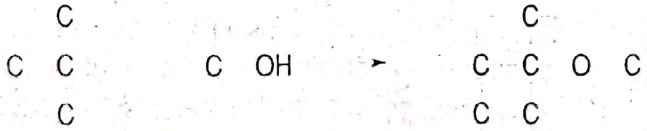
conținut de apă, max.	0,05 % masă
acizi liberi (acid formic), max.	0.0015 % masă
amoniac și compuși cu azot, max.	0.00001 % masă
aldehide (ca acetonă), max.	0.03 %
Fe, max.	0.00001 %
cloruri, max.	0.0001 %
sulf, max.	0.0001 %
reziduu nevolatil, max.	0.001 %
etanol, max.	0.01 %

Desi are o cifră octanică ridicată (COR:102÷111), folosirea sa în amestec direct în benzine prezintă o serie de inconveniente printre care: se reduce capacitatea de antrenare a motorului, generează coroziuni, când absoarbe apa se produce separarea fazelor (în cazul în care se adaugă un cosolvent, creste toleranța la apă la cca. 0,4%). Utilizarea sa ca materie primă pentru producerea eterilor - reprezintă o alternativă mult mai atractivă. Cererea mondială de metanol va înregistra creșteri de 3.2% pe an, până în anul 2000. În tabelul 172 sunt date condițiile de calitate pentru metanolul obținut din gaze naturale.

Metil-etil-cetona (MEC) $CH_3COC_2H_5$ M - 72,12, lichid volatil usor, cu miros asemănător acetonei, t_t -86,3 °C, t_f 79,6°C, d_4^{20} 0.8054; n_D^{20} 1.3788, tensiune de vapori la 20°C 9.5 kPa; ΔH_{vap} 4.27 kJ/g; Solubilitatea în apă 26,8% masă la 20°C. Formează amestec azeotrop cu apa (cu temp. de fierbere de 73,41°C; 88.7% masă) temp. de inflamare 2.2°C. CMA 200 mg /m^3.

Metil-izobutil-cetonă, $CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$ M 100,15. t_{vap} - 84.7°C, t_f 116.2°C. d_4^{20} 0,8004; n_D^{20} 1.3962, t_{crit} 298.3°C, p_{crit} 3.23 MPa; ΔH_{vap} 36,15 kJ/mol, ΔH_{ard} - 3749 kJ/mol; η 0.06 Pa.s. Solubilitatea în apă 1.7%. Formează amestecuri azeotrope cu apa (temp. de fierbere 87.9°C, 75,7% M) cu toluenul (110,7°C, 3%) etc. După proprietățile chimice MIBC, este un reprezentant tipic al cetonelor alifatice. Temperatura de inflamare 14°C, temperatura de aprindere 475°C.

Metil-terțiar-butil-eter (MTBE), component oxigenat folosit la prepararea benzinelor și obținut prin reacția de eterificare dintre metanol și izobutilene, corespunzător reacției:



izobutilenă metanol MTBE

Condițiile tipice de calitate ale MTBE -ului comercializat sunt următoarele: Conținut de MTBE min. 99% gr; hidrocarburi C_4 max. 0,1% gr, metanol max.0,1% gr. trimetil-carbinol max 0,3% gr, diizobutilenă max. 0,5% gr., apă max 0.005% gr., impurități mecanice - lipsă. Consumurile tipice pentru obținerea unei tone de MTBE (de puritate 97%) folosind o materie primă cu un conținut de 47% izo-Butilene sunt:

Materia primă (cu 47% Butenă) kg	1680
Metanol kg	410
Rafinat obținut kg	1040
Abur kg	390
Apă de răcire m^3	20
Energie electrică kWh	3

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o instalație cu o capacitate de producție de 100.000 mc tone/an investiția în limita platformei tehnologice este de $1.8.10^6$ dolari. Cererile de MTBE vor crește cu 8-10% pe an.

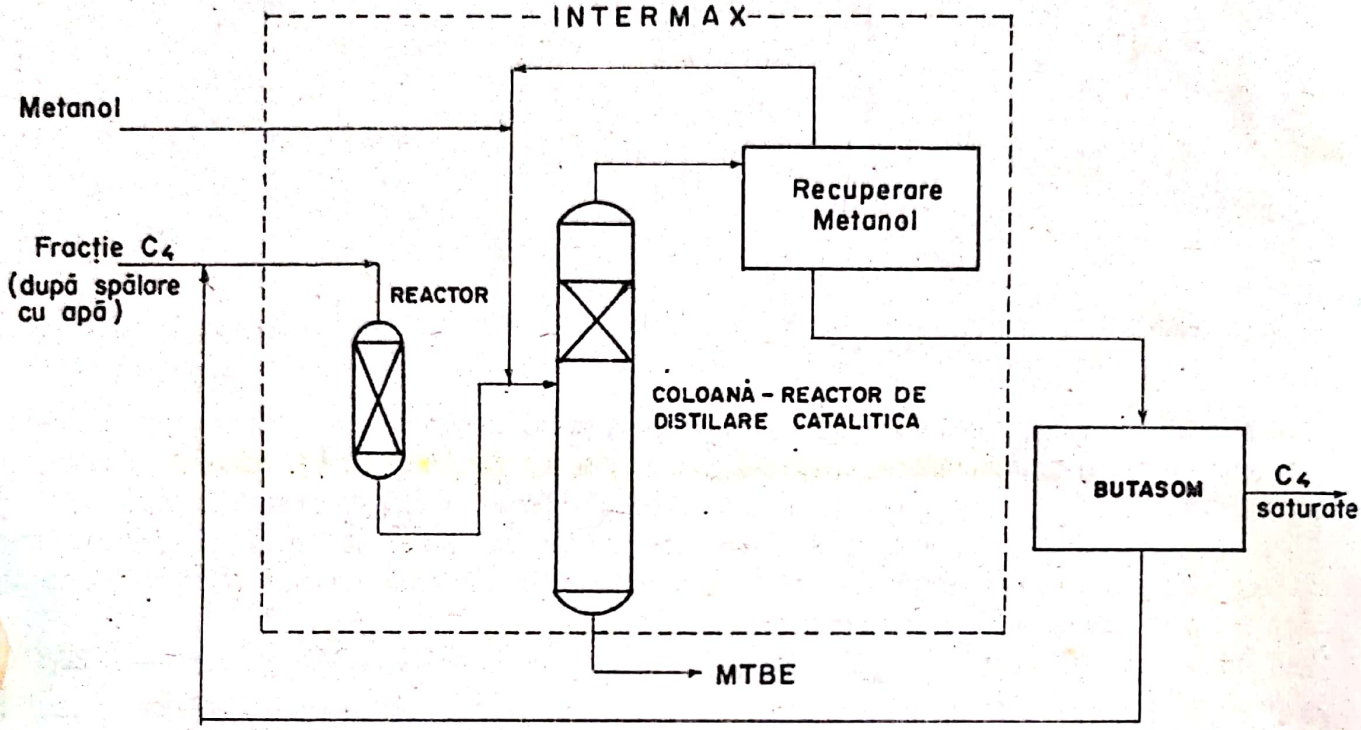


Fig. 178. Schema de producere MTBE-prin distilare catalitică în procesul Intermax sub licență UOP

metode de analiză, totalitatea metodelor folosite în cercetare,în controlul de fabricație și în atestarea calității produselor ce se comercializează, din punct de vedere al compoziției, structurii, proprietăților fizico-chimice. etc. Metodele de analiză pot fi clasificate în: *metode curente de analiză* folosite pentru caracterizarea țițeiului. produselor petroliere și petrochimice semifabricate și a produselor comerciabile; *metode instrumentale de analiză* pentru determdinarea compoziției, proprietăților fizico-chimice, a structurii substanțelor, a comportării acestora în timp.

metode de analiză combinate. Metodele de analiză folosite în mod curent în industria de prelucrare a hidrocarburilor sunt standardizate (atât aparatura cu care se efectuează analizele, chimicalele și metodologia).

mineral, corp solid, component al rocilor și minereurilor, cu compoziție bine definită și cu proprietăți fizice și chimice constante, care se găsesc în scoarța Pământului. Se poate clasifica după compoziția chimică (de ex. oxizi, sulfuri, carbonați, sulfați, fosfați etc.), după geneză etc. În tabelul 173 sunt date principalele minerale.

Tabelul 173. **Principalele minerale**

Denumire	Compoziție	Sistem de cristalizare	Duritate	Densitate g/cm³	Culoare	Natura mineralelor și unele domenii de utilizare
Apatit	$Ca_5(Po_4)X_2$, X=F, Cl	hexagonal	5	3,2	verde-albastru	fosfat; producere de îngrășăminte fosfatice
Aragonit	$CaCO_3$	rombic	3,5-4	2,90	alb-cenușiu	carbonat; material de construcții
Azurit	$2CuCO_3Cu(OH)_2$	monociclic	6	3,6	albastru închis	carbonat;; în pirotehnie. colorant
Barit	$BaSO_4$	rombic	3-3,5	4,3-4,7	alb →cenușiu cu aspect sticlos	sulfat; prepararea noroiului greu pentru foraj, producerea Ba
Bauxit	$Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O$		→ 6	2,9-3,5	rosu (dif. nuanțe)	hidroxid; fabricarea aluminiului
Beril	$Al_2Be_3Si_6O_{18}$	hexagonal	11	2,8	verde-albastru	fabricarea Be
Blendă	ZnS	cubic și hexagonal	5,8	3,98-4,08	galben-brun	sulfură; producerea zincului

Scanned with OKEN Scanner

Denumire	Compoziție	Sistem de cristalizare	Duritate	Densitate g/cm³	Culoare	Natura mineralelor și unele domenii de utilizare
Borax	$Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$	monoclinic		2,36	alb-cenușiu	hidrat; producerea H_3BO_3, compuși cu bor
Braunit	$3\ Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$	tetragonal	9,2	4,8	brun-negru	oxid; producerea manganului
Calcit	$CaCO_3$	romboedric	3	2,7	alb-roșcat	carbonat; material de construcții
Calcopirită	$CuFeS_2$	tetragonal	5,8	4,2	galben-auriu	pirită; producerea Cu
Calcosină	Cu_2S	rombic	4,2	5,6	negru-cenușiu	sulfură; producerea Cu
Carnalit	$MgCl_2KCl \cdot 6\ H_2O$	rombic	1,4	1,6	alb-roz	clorură; producerea Mg
Casiterit	SnO_2	b tetragonal	9	7,0096	incolor, cristalin	oxid; producerea de SnO, săruri de Sn
Cinabru	HgS	hexagonal (3 forme)	3,2	8,18	roșu-brun-negru	sulfură; producerea Hg
Corindon	Al_2O_3	hexagonal	13,4	→ 9	multicolor	oxid; fabricare de hârtie, șmirghel
Criolit	Na_3AlF_6	monoclinic	2-3	2,95-3,01	natural-incolor; cenușiu, galben-roșcat	fluorură; producerea aluminiului (electrolitic)
Crisoberil	$Al_2Be_3O_4$	rombic	12,8	3,7	varzui	oxid; producerea Be
Cromit	$FeCr_2O_4$	cubic	7,1	4,5	negru-albastru	oxid; producere de aliaje cu Cr
Cuart	SiO_2	hexagonal	8	2,7	variat	oxid; site molecualre, suporți pentru catalizatori
Diamant	C	cubic	15	3,5	incolor, diferite nuanțe	articole de podoabă, danturarea sapelor de foraj
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	hexagonal	5,2	2,9	alb-cenușiu	carbonat; industria metalurgică,
Fluorină	CaF_2	cubic	3,9	7,5	alb-argintiu	
Galenă	PbS	cubic	4	7,5	alb-argintiu	producerea plumbului
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	monoclinic	2	2,32	alb-cenușiu	materiale de construcții
Grafit	C	hexagonal	1	2,3	negru	la fabricarea electrozilor
Hematit	$\alpha\ Fe_2O_3$	hexagonal	7,2	5,2	cenușiu-negru	pentru producerea fontei și a oțelului
Ilmenit	$FeTiO_3$	hexagonal	7,3	5	negru	fabricare aliaje
Lazurit (Lapislazuli)	$(NaCa)_8[(SO_4SCl)_2(AlSiO_4)_6]$	cubic	7	2,5	albastru-intens	
Limonit	$Fe_2O_3nH_2O$	hexagonal	6,3	4	galben-brun	fabricarea oțelului
Magnetit	Fe_3O_4	cubic	6,8	5,2	negru-cenușiu	fabricarea oțelului
Magnezit	$MgCO_3$	rombic	5,4	3,1	alb-galben	fabricarea manganului
Malahit	$CuCO_3Cu(OH)_2$	monoclinic	5,6	4	verde	fabricarea cuprului
Manganit	$MnO_2Mn(OH)_2$	monoclinic	5,7	4,4	cenușiu-negru	fabricarea manganului
Marcasit	FeS_2	rombic	9	4,9	galben-auriu	
Mispichel	FeAsS	monoclinic	6,5	6,1	alb-cenușiu	fabricare de aliaje
Molibdenit	MoS_2	hexagonal	1,7	4,8	cenușiu	fabricarea molibdenului
Monazit	$(Ce, La, Y, Th)PO_4$	monoclinic	6,9	5,3	roșu-brun	
Nefelin	$NaAlSiO_4$	hexagonal	7,1	2,6	variat	fabricare aliaje

Scanned with OKEN Scanner

Denumire	Compoziție	Sistem de cristalizare	Duritate	Densitate g/cm³	Culoare	Natura mineralelor și unele domenii de utilizare
Olivină	$(MgFe)_2SiO_4$	rombic	10,2	4,1	verde-galben	fabricarea unor catalizatori
Opal	$SiO_2 \cdot nH_2O$	amorf	7	2,3	variat	abricarea unor catalizatori
Pechblendă	U_3H_8	cubic	8,8	9,7	negru-galben	producerea de uraniu
Perowskit	$CaTiO_3$	cubic	7,9	4	galben-roșcat	pentru aliaje
Pirargirit	Ag_3SbS_3	hexagonal	3,8	5,8	negru	
Pirită	FeS_2	cubic	8,8	5,1	galben-negru	producerea dioxidului de sulf
Piroluzit	MnO_2	rombic	3,1	4,75	negru	fabricarea manganului
Psilomelan	$MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	amorf	9,1	4,7	negru	fabricarea manganului
Realgar	As_4S_4	monoclinic	2,2	3,6	roșu	fabricarea arseniului
Rutil	TiO_2	tetragonal	9,2	4,2	roșu-brun	în industria colorantilor, hârtiei, metalurgiei
Sare gemă	NaCl	cubic	2,2	2,2	incolor	producerea de clor, sodă, etc.
Siderit	$FeCO_3$	rombic	5,2	3,8	alb-galben	
Silvină	KCl	cubic	2,4	2	incolor-albastru	la fabricarea îngrășămintelor, KOH, etc.
Spinel	$MgAl_2O_4$	cubic	11,4	4,1	variat	
Stibină	Sb_2S_2	rombic	2,6	4,6	cenușiu	fabricarea Sb
Stolzită	$PbWO_4$	tetraedic	4,3	8,2	verde-brun	
Sulf	S	rombic	1,9	2,1	galben	producerea acidului sulfuric
Talc	$Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$	monoclinic	1	2,8	alb-verzui	
Topaz	$Al_2(F_2SiO_4)$	rombic	9	3,6	variat	
Torianit	$(ThU)O_2$	cubic	8,8	9,7	negru	compuși cu uran
Torit	$ThSiO_4$	tetraedic	6,9	5		compuși cu Th
Vanadit	$Pb_5[Cl(VO_4)_3]$	hexagonal	4,2	7,1	roșu-brun	producerea unor compuși cu vanadiu
Wolframit	$(Fe, Mn)WO_4$	monoclinic	7,4	7,5	brun-negru	producerea unor aliaje cu W
Wulfenit	$PhMoO_4$	teetraedic	4,4	7	galben-cenușiu	conductori
Zincit	ZnO	hexagonal	6,2		alb-roz	pergament alb
Zircon	$ZrSiO_4$	tetraedic	9,2	4,7	brun-roșcat	

minereu, denumire dată mineralelor amestecate cu steril, din care se extrag, substanțe utile.
minereu aglomerat, amestec de mai multe minereuri cu granulație fină.
minereu metalifer, minereu din care se extrag metale.
minereu nemetalic, minereu din care se extrag substanțe nemetalice. În tabelul 174 sunt date unele minereuri.

Tabelul 174. **Minereuri**

	Denumire industrială (chimică)	Formulă	Tipul minereului	Domenii de utilizare
1	Argilă (silicat de aluminiu hidratat)	$Al_2O_3SiO_2 \cdot H_2O$		materie primă în industria ceramică
2	Baritină sau baritină (sulfat de bariu)	$BaSO_4$		ind. petrolieră, ind. colorantilor
3	Bauxită (oxid de aluminiu hidratat, oxizi de Fe, Ti, Mg, Si)	Al_2O_3, H_2O; Fe_2O_3, TiO_2, MgO; SiO_2		mat. primă pentru obținerea aluminiului; fabricarea materialelor refractare
4	Dolomit	$CaCO_3MgCO_3$		obținerea magneziului, a meterialelor refractare, fondant în metalurgie

Scanned with OKEN Scanner

	Denumire industrială (chimică)	Formulă	Tipul minereului	Domenii de utilizare
5	Magnetită (minereu de fier)	F_3O_4	oxid mixt al fierului bivalent și trivalent	
6	Pechblendă (minereu de uraniu)	U_3O_8		sursa principală de obținere a uraniului, radiului, etc.

molecularitatea unei reacții elementare se definește prin numărul de molecule care intervin în stadiul care determină viteza unei reacții (pot fi mono, bi și trimoleculare).

monel, aliaj important al Nichelului cu Cuprul și Fierul, având următoarea compoziție: Ni 66-70%, Cu 27-29%, Fe 2-3%, C ≤ 0,2%, Si ≤ 0,2%, Al ≤ 0,05%. Este folosit pentru conductele și elementele de la vârful coloanelor de fracționare în cazurile prelucrării unor țițeiuri sulfuroase în instalațiile DA, fiind foarte rezistent la coroziune.

monomeri (originea cuvântului din l. greacă monos - unu și meros - parte), compuși cu masă moleculară mică care au în moleculă duble legături (de tipul: olefine, diolefine), acetilene, compuși nesaturați ai acizilor carboxilici și dicarboxilici, compuși cu grupe ciclice și cu grupe funcționale, capabili să reacționeze între ei sau cu moleculele altor compuși, prin unirea moleculelor cu formare de oligomeri, polimeri sau copolimeri. Dintre monomerii cu o largă întrebuințare menționăm: etilena, propilena, butadiena, izoprenul, stirenul, clorura de vinil, acrilonitrilul, metil-metacrilatul, caprolactama, acidul tereftalic, fenolul, formaldehida, etilenglicolul.

motorine, fracții petroliere, având în compoziția lor hidrocarburi parafinice, izoparafinice, cicloalcani, cu 12 până la 20 de atomi de carbon în moleculă. Se obțin atât prin distilarea atmosferică a țițeiului (v. distilare atmosferică și în vacuum), cât și prin procese de conversie (v. cracare, hidrocracare, reducere de vâscozitate). În tabela 175 sunt date principalele caracteristici ale unor motorine distilate, iar în tabelul 176 condițiile de calitate pentru unele motorine comerciabile.

Tabelul 175. **Calitatea tipică a unor motorine**

	grea de DA	ușoară de cocsare	grea de cocsare	de la distilarea în vacuum
densitate, d_4^{20}	0,865	0,850	0,900	0,865
cocs Conradson, %	0,1	0,1	1,5	0,5
factor de caracterizare	11,6	11,5	11,55	12
sulf, %	0,2-0.3	0.3	0,3-0.4	0,2-0,4
vâscozitate °E/ 50 °C	4,5	1,25	5,0	4,5-5
congelare °C	5	-30	20	15
initial de distilare °C	300	215	234	325

Tabelul 176. **Condiții de calitate pentru unele motorine comerciabile**

Parametri	Temperatură de congelare (t_{cong}) °C				
	-35	-25	-15	-10	5
d_4^{20}	max. 0,845	max. 0,850	0,845-0,850	max. 0,845	max. 0,855
% vol. la 300 °C	min. 50	min. 50	min. 50	min. 50	min. 50
% vol. la 350 °C	min. 90	min. 90	min. 90	min. 90	min. 88
vâscozitate la 20 °C, °E		max. 1,6	max. 1,7	max. 1,7	
vâscozitate la 20 °C, c.St	2,5	2,5	2,5 8,5		2,5-8,5
pour point °C	max. -3,5	max. -2,5	max.-15	max. -10	+5– -5
inflamare PM °C min.	65	65	55	55	60
culoare Union	1,5/2	1,5/2	1,5/2,5	2/2,5	4
cocs Conradson %, max.	max. 0,1	max. 0,1	max. 0,1	max. 0,1	max. 0,1
cenușă % max.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Scanned with OKEN Scanner

Parametri	Temperatură de congelare (t_{cong}) °C				
	-35	-25	-15	-10	5
sulf % max.	0,1	0.2	0,25	0,25	0,25
cifra cetanică, min.	min. 45	min. 45/50	min. 45/50	min. 45/50	
indice Diesel min.	45	48	49	49	45
putere calorifică inf. kcal/kg. kJ/kg	9900 41449,3	10100 42286,7	10100 42286,7	10100 42286,7	9900 41449,3
aciditate organică mg.KOH/100 ml. max	5	5	5	5	8
cifră de cocs (la reziduu la 10 %) % max.	0,2	0,2	0,2	0,35	0,35

Scanned with OKEN Scanner

nafta, fracții ușoare cu intervale de distilare cuprinse între 35-235°C, obținute în principal prin distilarea atmosferică a țițeiului. Se folosește în principal ca materie primă pentru reformarea catalitică și piroliză cât și ca solvent. Caracteristicile tipice ale diferitelor tipuri de nafta sunt date în tabelul 177.

Tabelul 177. **Caracteristicile unor fracții de nafta**

Caracteristici	Domeniul de utilizare		
	Materie primă pentru RC	Materie primă pentru piroliză	Solvenți
densitatea kg/dm³	0,730-0,765	0,680-0,720	0,700-0,790
intervale de distilare °C	75-188 (pt. fabricare benzine) 55-156 (pt. fabricare de hidrocarburi aromatice)	35-235	80-120 (în ind. cauciucului) 156-200 (în ind. lacurilor și a vopselelor)
Cifră octanică naturală (F-1)	45-64	20-25	20-30
Compozitia % vol alcani cicloalcani aromatice alchene	 40-60 30-46 9-25 0	 70-79 18-25 3-5 0	 40-60 40-45 5-15 0
Continut în sulf % gr	0.009-0,012	0,009-0,01	0,004-0,006

Naftalină M 128,2, cristale fără culoare cu miros caracteristic, t_{top} -80,29 °C (cu sublimare), t_f 218°C, d_4^{20} 1,0253, n_D^{85} 1,5898; C_p° 159,28 J/(mol.K); ΔH_{top} 19,288 kJ/mol, ΔH_{vap} 43,5 kJ/mol, ΔH^0_{ard} - 5158,4 kJ/mol. ΔH^0_{form} - 78,53 kJ/mol; p_{crit} 4,051 MPa, t_{crit} 475,2°C; ε 2,85 (25°C) μo(25°C benzen). solubilă în solvenți organici.Solubilitatea în apă 0,019 g/l (O°C).Molecula naftalinei este plană; spre deosebire de benzen, legăturile dintre C-C diferă după cum se poate vedea în figura 179.

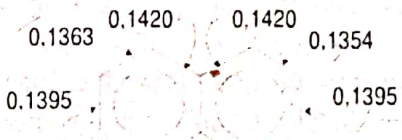


Fig. 179. Lungimile legăturilor dintre atomii de carbon, în nm

Principalele direcții de valorificare.

Naftalină → Anhidridă ftalică → Plastifianți
→ Rășini alchidice
→ Rășini poliesterice

naftene, hidrocarburi ciclice saturate conținute în țiței, din seria ciclopentanului și a ciclohexanului, și mai complexe bi și policiclice, având de la 2 până la 5 cicluri în moleculă. În fracțiile de benzină și de petrol au fost identificate peste 80 de hidrocarburi naftenice cu 5-12 carboni în moleculă, în proporțiile cele mai mari fiind Metilciclohexanul, Ciclohexanul, Metil ciclopetanul (vezi hidrocarburi alicjclice saturate).

negru de fum, varietate de cărbune amorf. În principal se obține din gaz metan prin ardere incompletă. Cca 90% din cantitatea produsă se folosește în industria cauciucului.

nemetale, elemente chimice electronegative, gaze, lichide sau solide la temperatura mediului ambinat, care nu prezintă conductibilitate termică și electrică.

neutrino ν, particulă elementară cu masă practic nulă, fără sarcină electrică, stabilă, cu spin 1/2.

neutron n, particulă elementară neutră care împreună cu protonii intră în toate nucleele atomilor. Masa neutronului în repaus este egală cu 1.6749543(86) 10^{-24} g, respectiv cu 11.008665012(37) u.m.a.

nisipuri asfaltice, nisipuri care contin fractii reziduale asfaltice. Conținutul de asfaltene variază în functie de zăcământ, (cele bogate contin peste 10% masă bitum, cele sărace sub 5%). t_{ex} 100-300°C. În nisipurile asfaltice au fost identificate peste 25 elemente chimice. Bitumul extras din nisipurile asfaltice de Atabasca (Canada) are

Scanned with OKEN Scanner

următoarele proprietăți; densitate 0,97 g/cm^3, vâsc. cinematică 3.10^3 m^2·s^{-1} (40°C), S. 3,8%. N - 0,6%. Fe 0,044%. V. 0,02%. Ni 0,006%, cenușe 0,7%. Conținut de produse albe (195-345 °C) 13%.

nitrat de celuloză, amestec de esteri ai acidului azotic cu celuloză. Nitratul de celuloză cu conținut ridicat de azot (12,5-13,5%) numit fulmicoton, are aspectul fibros al celulozei inițiale și este solubil în acetonă, acetat de etil, de amil etc.). Este folosit la fabricarea pulberii fără fum și a mătăsii artificiale. Nitratul de celuloză cu un conținut de azot mediu (10-11.5%) este denumit colodiu și se folosește la fabricarea celuloidului și a nitrolacurilor.

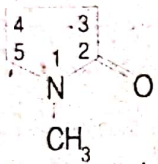
nitrili, R — C ≡ N , compuși organici care conțin în molecula lor una sau mai multe grupări funcționale cian. –CN.

Nitro-benzen, C_6H_5—NO_2, M 123,05 t_t. 5,7°C t_f. 210,9°C. Principala sa transformare chimică o constituie reducerea la anilină.

$$C_6H_5{-}NO_2 \xrightarrow{6H} C_6H_5{-}NH_2 + 2\,H_2O$$

Este utilizat ca dizolvant, ca intermediar în ind. coloranților etc.

Nitrogen v. Azot

N-metil-pirolidonă  lichid fără culoare t_{top} - 24°C. t 206°C, d_4^{20} 1,0328. n_D^{20} 1.4684.

Solubilă în apă, alcool, acetonă, benzen, xileni. Are proprietăți tipice N-alcanilo-lactamelor.

normalitate, numărul de echivalenți gram dintr-o substanță oarecare ce se găsesc dizolvați în 1000 ml de soluție.

normal parafine, hidrocarburi din clasa alcanilor cu catenă normală. Normal parafinele cu până la C_{18} în lanț se obțin din petroluri și motorine, în principal prin adsorbție pe site moleculare și prin formare de aducți cu uree. Normal parafinele se folosesc la fabricarea detergenților.

- Separarea normal parfinelor prin aductare cu uree. Normal parafinele cu catenă mai mare de 8 carboni formează cu ureea combinații cristaline stabile. filtrabile - care se numesc aducți sau clatrați. Pasta de aduct după ce se separă pe un filtru rotativ este descompusă. ureea fiind recirculată.
- Separarea normal parafinelor prin adsorbție se realizează cu ajutorul sitelor moleculare de 5A pe care se adsorb selectiv normal parafinele (care pătrund în pori). în timp ce hidrocarburile ramificate nu pot pătrunde în pori și rămân în spațiul interstițial. Există procedee de separare în fază lichidă si în faza de vapori. În fază lichidă - se aplică procedeul Molex, sub licență UOP, în care sita moleculară în coloanele de adsorbție este în strat fix și cu ajutorul unui sistem de programare Monirex modifică succesiv poziția de alimentare și de preluare a normal parfinelor și a motorinei, de-a lungul coloanei de adsorbție.

În cazul procesului ISOSIV. adsorbția are loc în fază gazoasă în condiții aproape izoterme. Desorbția se realizează prin reducerea presiunii. În cazul procedeului Enjay se operează în regim izobar. desorbția normal parafinelor realizându-se prin ridicarea temperaturii. Condițiile de calitate pentru normal parafinele obținute la Combinatul Petrochimic de la Arpechim Pitești prin procedeul Molex este dată în tabelul 178.

Tabelul 178. **Calitatea normal-parafineelor C_{11}-C_{18}**

conținut minim de C. C_{18}	99 % gr.
conținut de hidrocarburi aromatice. max	40 ppm
conținut maxim de sulf	10 ppm
conținut maxim nC	5 % gr
conținut maxim nC.	1,7 % gr
conținut de izoparafine și cicloparafine	0,9 % gr
indice de brom. max.	1,2
final de distilare. °C. max.	2...

Novolac, produs macromolecular sintetic, obținut prin policondensarea fenolului cu aldehidă formică în cataliză acidă. M cuprinsă între 300 și 1500; este o substituție solidă, solubilă în alcool, termoplastică. Este folosită sub formă de soluție, la fabricarea unor lacuri și în amestec cu urotropina, ca praf de presare la confecționarea unor obiecte de uz general.

NPSH – (Net positiv section head), notație anglo-saxonă pentru înălțimea de aspirație a pompei din considerente cavitaționale, calculată cu relația: $NPSH = \frac{P_a}{\gamma} + P_b - \frac{\Delta P_a}{\gamma} - \frac{P_v}{\gamma}$ în m.

în care: ΔP căderea de presiune până la pompă

P_b-presiunea barometrică (presiunea hidrostatică)

P_v-presiunea de vapori (absolută) a lichidului pompat la temperatura de lucru

γ-greutatea specifică a lichidului pompat la temperatura de lucru.

nucleu atomic, parte constitutivă fundamentală a atomului situată în zona centrală a acestuia în care este concentrată aproape întreaga masă a atomului. Nucleul atomic (cu excepția atomului de hidrogen) este alcătuit din două tipuri de particule elementare: protoni și neutroni.

numărul atomic Z, numărul de protoni dintr-un nucleu atomic, egal cu numărul de electroni din atomul considerat și cu numărul de ordine al elementului respectiv din sistemul periodic.

număr cuantic de spin, s, număr cuantic care definește sensul de rotație al electronului în jurul propriei sale axe; poate lua valori - 1/2 sau + 1/2.

numere cuantice, numere care definesc starea unui electron într-un atom: n - numărul cuantic principal; l - numărul cuantic secundar; m - număr cuantic magnetic; s - număr cuantic de spin

- **număr cuantic principal "n"** caracterizează ordinea orbitalilor electronici de la nucleul atomului și nivelul energetic al electronilor pe orbitalul respectiv. Se folosesc numai numere întregi 1,2,3....
- **numărul cuantic magnetic (de orientare) ml** - caracterizează orientarea orbitalilor (direcția vectorului momentului orbitalului) în spațiu. Acesta este dependent de numărul cuantic orbital și poate fi o valoare întreagă de la - 1 până la +1.

Scanned with OKEN Scanner

odorizare, operație prin care se introduce în GPL substanțe cu miros caracteristic pătrunzător (de regulă mecaptani inferiori, metil și etil-mercaptan), astfel încât în cazul unei neetanșeități prezența gazului în atmosferă să poată fi simțită (când concentrația de hidrocarburi în aer este de 20% față de limita inferioară de explozie). Se introduce cca. 12-13 ml mercaptan lichid la 1 m^3 GPL.

olefine, hidrocarburi nesaturate aciclice, care au o dublă legătură C=C. Formula generală C_nH_{2n}. Atomii de carbon din dubla legătură sunt hibridizați "sp^2" și formează legături σ și π. Energia legăturii 615 kJ/mol. (v. hidrocarburi aciclice nesaturate cu o dublă legătură).

Olefinele inferioare C_2–C_4 constituie monomeri de bază în industria petrochimică. În cazul în care din gazele de rafinărie nu se separă olefinele, acestea pot fi prelucrate în instalații în care prin oligomerizare se obțin componenți octanici pentru benzine. În fig. 180 este dată schema unei instalații de prelucrare a gazelor care conțin olefine din care se produce mogaz. (Mobil olefin to Gasolin)

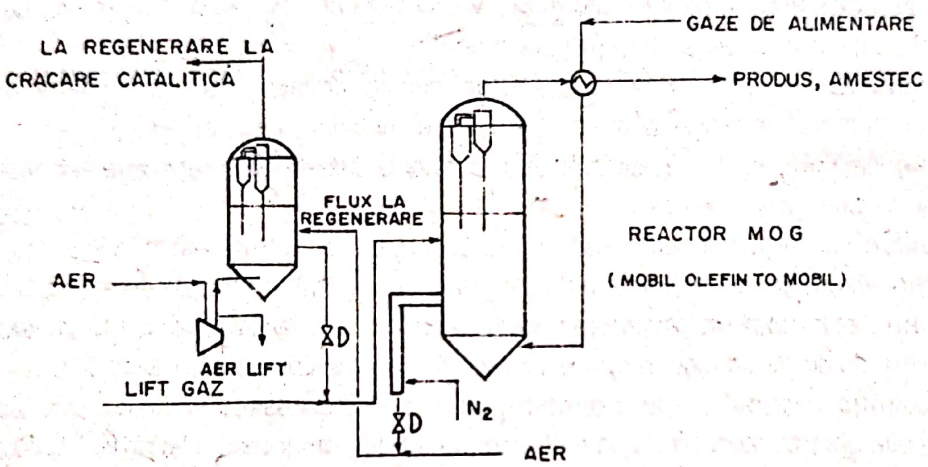


Fig.180. Schema instalației de producere a mogazului din gazele de rafinărie cu conținut de olefine.
sub licență Bager Co. cu Mobil Research and Development Corp.

oleum, soluție de SO_3 în acid sulfuric anhidru. Starea de echilibru în oleum se presupune să fie conform următoarelor scheme:

$$H_2SO_4 + n\,SO_3 \rightleftharpoons H_2S_{n+1}O_{3n+4}$$

în care n=1,2,sau 3.

oligomeri, compuși a căror molecule după mărime, se situează între monomeri și compuși cu masă moleculară mare. Spre deosebire de polimeri proprietățile oligomerilor, depind de modificarea numărului de inele care se repetă în moleculă și de natura grupelor terminale. Se deosebesc oligomeri cu diferite capacități de a reacționa cu o singură funcție sau cu mai multe grupe funcționale în moleculă și oligomeri care nu conțin grupe funcționale.

oligomeri acrilici, oligomeri care au la capetele moleculei una, două au mai multe grupe acrilice sau metacrilice.

oligomerizare, proces de polimerizare a două molecule (dimerizare) sau a câteva molecule de olefine ușoare (ca de exemplu: etilenă, propilenă și butilene sau amestecuri conținând olefine) din care se obțin produse lichide cum este benzina, cu cifă octanică ridicată. Dintre procesele folosite în industria de prelucrare a hidrocarburilor menționăm procesul "Dimersol sub licența IFP". Dimerizarea are loc în fază lichidă la tempratura mediului ambiant prin intermediul unui complex catalitic solubil. Se folosește unul sau mai multe reactoare înseriate. După separarea și recuperarea catalizatorului, produsul se fracționează într-o coloană în care la vârf se separă hidrocarburile C_3, C_4, iar din baza coloanei se scoate dimerul, component octanic pentru fabricarea benzinelor. Proprietățile tipice ale dimerului sunt: greutatea specifică la 15°C 0,700, final de fierbere 205°C, 70% distilă la 80°C, tensiunea de vapori 0,5 bar, COR-96, COM-81, cifră octanică de amestec 103 (COR). Un alt proces de oligomerizare este procesul sub licență Hüls AG și UOP. În fig. 181 este dată schema de flux a acestui proces de oligomerizare.

Scanned with OKEN Scanner

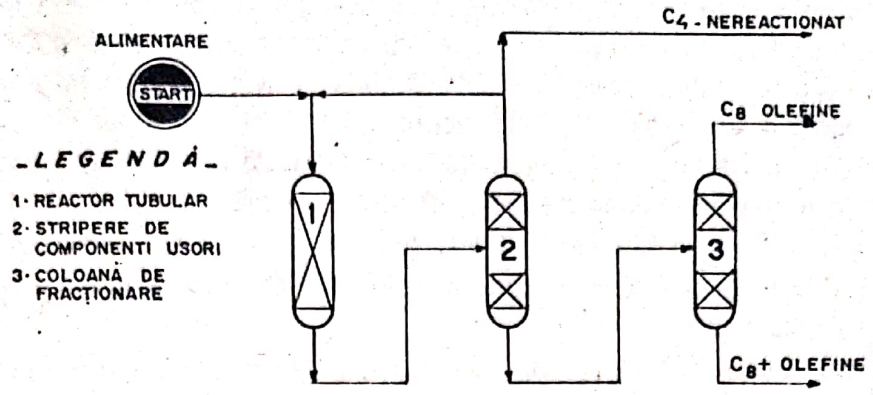


Fig. 181. Schema de flux a instalației de oligomerizare (licență HÜls și UOP).

Olefinele de alimentare se amestecă cu fluxul de hidrocarburi ușoare de la striper (2) și sunt introduse în reactor (1) care lucrează la temperatură ridicată și sub presiune. Deoarece reacția este exotermă, reactorul este multitubular, căldura fiind preluată de un agent de răcire care circulă prin manta. Efluentul din reactor alimentează striperul de hidrocarburi ușoare (2) oligomerii ieșind pe la baza striperului. Oligomerii pot fi folosiți direct la prepararea benzinelor sau pot fi fracționați (în coloana 3) în oligomeri C_8 și respectiv în oligomeri C_{8+}. Propena este convertită în procent de 95% iar butenele 83%. În unele procese de oligomerizare în fază lichidă se folosesc catalizatori care conțin potasiu, rubidiu, cesiu, iar în unele procese de oligomerizare în fază gazoasă se folosesc catalizatori de potasiu ai unor metale bazice mai grele pe suporți de Al_2O_3,MgO, $MgSiO_3$ și pe suporți de Al. Mg Cu, Ag și catalizatori cu sodiu sau litiu pe săruri anorganice ale metalelor bazice. În tabelul 179 sunt date calitățile unor oligomeri.

Tabelul 179. **Calitatea oligomerilor obținuți**

	din propilenă	din butene
densitatea, g/cm³	0,69	0,74
presiunea de vapori, bar	0,45	0,33
COR*	96-97	95-98
COM*	81-82	82-85

* - fără aditiv

În tabelul 180 sunt date consumurile specifice și investiția specifică.

Tabelul 180. **Consumuri tipice de utilități pe tona de oligomer produs**

	oligomerizare tip	
	dimersol (IFP)	Hüls AG și UOP
abur de 20 bar	~ 0,17 t	0,85 t
energie electrică	~ 13 kWh	
apă de răcire	~ 35 t	
catalizator+chimicale	~ 10 $/t	
investiția	64 $ pe tona de produs **	

** costul în limita platformei tehnologice, exclusiv costul pentru proiectare

*** inclusiv separarea oliogomerilor C_8 , exclusiv costul catalizatorului

onctuozitate, capcitatea unor substanțe de a asigura ungerea.

optimizarea evolutivă a proceselor este o metodă de îmbunătățire a indicatorilor procesului tehnologic în regim stabilizat sau în stare staționară. S-a constatat că randamentele, conversiile, calitatea, consumurile, cheltuielile de exploatare stabilite pe baza datelor de laborator și în instalația pilot diferă de datele ce se obțin în instalațiile industriale. Aceste diferențe sunt datorate condițiilor diferite de schimb de căldură, difuzie, amestecare etc.

Scanned with OKEN Scanner

Principiul operării evolutive constă în a stabili efectele provocate de modificări sistematice mici ale valorilor celor mai importante variabile independente ale procesului asupra randamentului, gradului de transformare, purității și prețului de cost. Pe baza rezultatelor obținute în diferite variante de funcționare se alege regimul optim de funcționare. Această metodă nu se încheie practic niciodată. După ce au fost puse în evidență efectele unei combinații de variabile, se încearcă noi combinații. Metoda a fost utilizată cu mult succes în Anglia și în SUA.

orbital, funcția undei care descrie starea unui electron în atom, moleculă sau într-un alt sistem cuantic. În cazul general al cuanticii chimice, noțiunea de orbital se folosește pentru orice funcție Ψ care depinde de variabilele x, y, z ale unui electron. Orbitalul definește stări cuantice posibile ale electronului în atomi, caracterizate atât prin energie, cât și prin geometria proprie.

orbitali atomici, orbitalii electronilor care se situează în câmpul nucleului atomic și în câmpul mediu al restului de electroni ai atomului respectiv. Pentru fiecare valoare a numărului cuantic principal n, există n^2 orbitali. În tabelul 181 este dat numărul de orbitali dintr-un strat electronic.

Tabelul 181. **Numărul de orbitali dintr-un strat electronic**

Valorile lui *n*	1	2	3	4	5
număr de orbiatali (n^2)	1	4	9	16	25

Orbitali care au o simetrie sferică, sunt denumiți orbitali "s", iar electronii acestor orbitali sunt denumiți electroni "s". Orbitalii caracterizați prin rotirea simetrică în jurul axei sunt denumiți orbitali "p" (v. fig. 182). La fiecare nivel energetic există un complet de trei "p" orbitali atomici (p_x, p_y și p_z orbitali atomici). Fiecare "p" orbital în prima reprezentare aproximativă sub forma a doi lobi situați simetric de o parte și alte a axei (un opt în spațiu) ceea ce indică că electronii aparținând acestor orbitali este puțin probabil să fie prezenți în apropierea nucleului. În fig. 182 se prezintă forma orbitalilor "s" și "p", cât și un orbital hibrid rezultat prin hibridizarea unor orbitali "s" și "p".

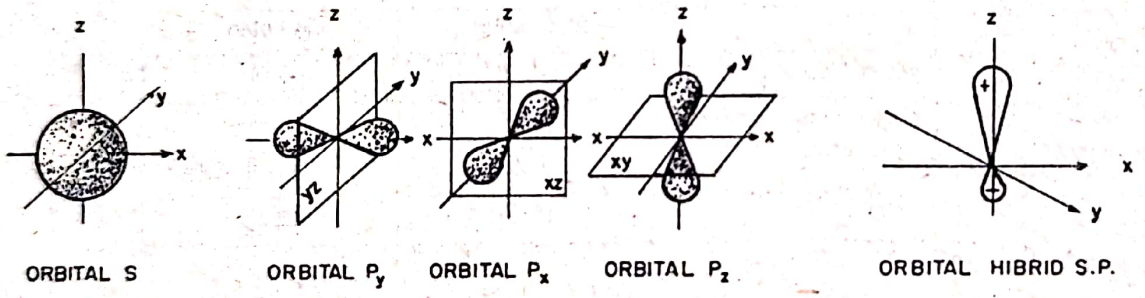


Fig. 182. Diferite forme de orbitalli .

orbitali hibrizi - orbitali care se formează ca urmare a combinării liniare a mai multor orbitali atomici de diferite tipuri, care aparțin aceluiași atom. Numărul orbitalilor hibrizi este egal cu suma numărului inițial de orbitali nehibrizi; energia orbitalilor hibrizi este identică. După numărul inițial al orbitalilor care participă la hibridizare există următoarele forme mai răspândite de tipuri de hibridizare: sp, sp^2, sp^3, respectiv un orbital s și un orbital p, un orbital s și doi orbitali p, un orbital s și trei orbitali p. Așezarea stereometrică a axelor orbitalilor hibrizi ai atomului, după formarea legăturilor chimice cu atomul partener, sunt caracterizate de unghiul de valență (sp^3 . 109,5°; sp^2 . 120°; sp - 180°).

orbitali moleculari, orbitalii electronilor în molecule. Spre deosebire de orbitalii atomici, în cazul orbitalilor moleculari se înțelege complectul funcțiilor ondulatorii ale electronilor care se află în câmpul mai multor nuclee și în câmpul mediu al restului de electroni, interacționând cu aceleași nuclee.

ordin de reacție, numărul de particule (atomi, ioni, molecule) ale căror concentrații determină viteza de reacție a unui proces chimic. Este egal cu suma exponenților concentrațiilor din ecuația care exprimă variația vitezei de reacție în funcție de concentrația reactanților.

orizont - petrolifer. Totalitatea stratelor care conțin țiței și gaze separate prin straturi de steril (diferite roci lipsite de țiței și gaze).

osmoză, proces care decurge printr-o membrană semipermeabilă care desparte două soluții de concentrații diferite. În cazul apei, membrana este permeabilă la apă și impermeabilă la săruri. Apa trece prin membrană sub

Scanned with OKEN Scanner

acțiunea diferenței de concentrație, până se constituie, la echilibru, presiunea osmotică care oprește fenomenul de curgere. În figura 183 este dată schema instalației pentru osmoză inversă.

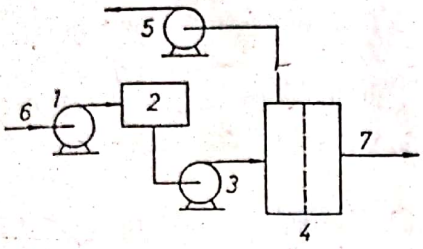


Fig.183. Schema instalației pentru osmoză inversă:
1-pompă de alimentare; 2-filtru; 3-pompă de înaltă presiune;
4-recipient pentru osmoză inversă;
5-turbină pentru recuperarea energiei; 6-apă brută; 7-apă tratată.

osmoză inversă, reprezintă fenomenul de concentrare a unei soluții sub acțiunea unei diferențe de presiune (tabelul 182). Acest fenomen, asemănător cu filtrarea, stă la baza tratării și epurării apelor.

Tabelul 182. **Presiuni osmotice la temperatura de 25 °C**

Substanța	Concentrația (mg/l)	Presiunea (bar)
Clorură de sodiu	35	237
Clorură de sodiu	1	7,85
Sulfat de sodiu	1	4,15
Sulfat de magneziu	1	2,45
Clorură de magneziu	1	6,65
Clorură de calciu	1	5,6
Zaharoză	1	0,69
Dextroză	1	1,37

oțeluri, aliaje fier-carbon cu ≤ 2% gr C, conținând în cantități mai reduse decât Fe și alte elemente. Se deosebesc: oțeluri nealiate (oțeluri carbon) : oțeluri slab aliate (în care Σ elementelor de aliere este mai mică de 5%) : oțeluri medii aliate (5% < Σ elementelor de aliere < 10%) : oțeluri înalt aliate (Σ elementelor de aliere > 10%).

oxiacid, denumire folosită pentru un acid care conține oxigen în moleculă.

oxidare, reacție de introducere a oxigenului în moleculă sau de extragere a hidrogenului sau alte elemente electropozitive. Prin oxidarea parțială a hidrocarburilor se pot obține: alcooli, aldehide, cetone, acizi, anhidride, etc. Cazul limită al oxidării hidrocarburilor îl reprezintă combustia.

oxid de aluminiu, Al_2O_3, oxid al aluminiului trivalent, M 104,94. Apare în natură sub formă de corindon. Se poate obține prin calcinarea hidroxidului de aluminiu. Se prezintă în două modificații cristaline, care se găsesc în următorul raport: γ-Al_2O_3 (cubic) → α-Al_2O_3 (corindon hexagonal). Substanță albă, greu fuzibilă, greu solubilă în apă și în acizi t_{top} 2044°C, t_f 3530°C. Singura formă stabilă până la 2044°C αAl_2O_3; cu rețea rombică a = 0,512 nm, α = 55,25° (pentru hexagon) în spațiu a = 0,475 nm, c = 1,299 nm, d = 3,99 g/cm^3; ΔH_{top} = 111,4 kJ/mol. C^0p = 114,4 + 12.9 . 10^{-3} T - 34,3 . 10^5T^2J/mol K lgp (Pa) = - 54800/T + 1,68 (până la 7,2 - 8,6) . 10^{-6} K^{-1} (300 < T < 1200K). Este adus în soluție prin topire cu sulfat acid de potasiu, când trece în alaun solubil, sau cu hidroxid de sodiu, când trece în aluminat de sodiu solubil. Prin topire cu oxizi metalici formează oxizi micști de forma $M^{II}AlO_2$ (aluminați anhidri) sau M^{II} Al_2O_4 (spineli).

oxid de calciu, CaO, substanță obținută prin descompunerea termică a carbonatului sau azotatului de calciu, M 56,08:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

Calcinarea carbonatului de calciu (a pietrei de var), amestecat cu cărbune, se realizează industrial în cuptoare verticale. Oxidul de calciu reacționează cu apa, cu degajare de căldură (stingerea varului), formând hidroxid de

calciu (var stins):

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

La cald se combină cu oxizi, cu formare de săruri. Se întrebuințează la fabricarea varului stins, a carburii de calciu, ca agent bazic în metalurgie. (sin var nestins).

oxid de carbon, CO, substanță care rezultă prin arderea incompletă a carbonului, M 28,01. În cantități mici se găsește în unele gaze vulcanice. Se obține prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra acidului formic sau asupra acidului oxalic (la cald).

oxid de carbon tetravalent, CO_2 oxid al carbonului tetravalent M 44,01. Rezultă prin arderea combustibililor, respirația organismelor vii și în diverse procese de oxidare. Gaz incolor, fără miros, mai greu decât aerul, nu arde, nu întreține arderea și nici viața. Soluția dioxidului de carbon în apă se comportă ca un acid slab, fiind anhidra acidului carbonic.

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

oxid de etilenă CH_2-CH_2 (O). În tabelul 182 sunt date unele proprietăți ale oxidului de etilenă. În fig. 184 se prezintă schema de flux a instalației de producere a oxidului de etilenă din etilenă, folosind ca agent de oxidare oxigenul (licența firmei. Scientific Design Co., Inc.).

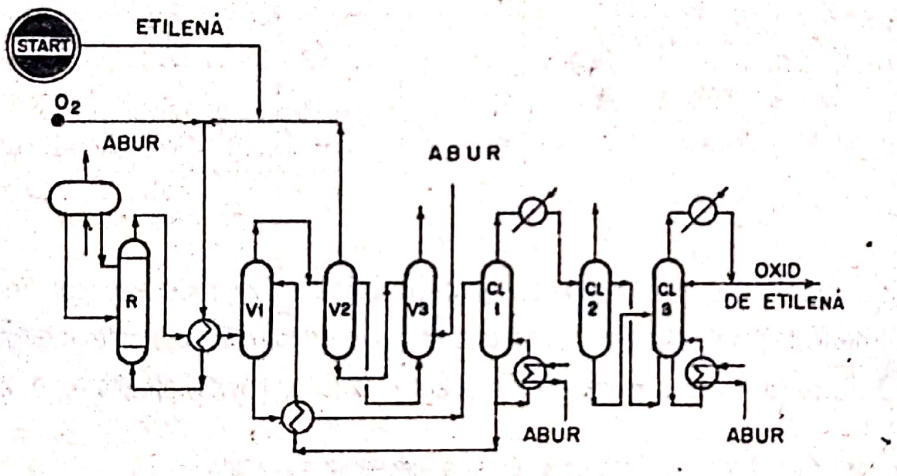


Fig. 184. Schema de flux a instalației de producere a oxidului de etilenă, din etilenă, folosind ca agent de oxidare oxigenul (Licență. Scientific Design. Co., Inc.).

Oxigenul comprimat, etilena și gazul recirculat se amestecă și după ce fac schimb de căldură cu efluentul alimentează reactorul multitubular "R". Temperatura în reactor este controlată prin presiunea agentului de răcire din mantaua reactorului. Efluentul din reactor care conține oxid de etilenă este răcit și comprimat. Gazele sunt trecute printr-un vas de spălare (V1) în care oxidul de etilenă se absoarbe în soluție de apă. Majoritatea gazelor neabsorbite sunt recirculate la reactor, după ce au fost trecute printr-un schimbător recuperator, în circuit închis. O parte din gazele recirculte sunt trecute prin vasele (V_2 și V_3) pentru îndepărtarea CO_2, înainte de a fi reintroduse în sistemul de reacție. Oxidul de etilenă este stripat în coloana "Cl 1"din absorbantul bogat în oxid de etilenă și purificat în coloanele de fracționare Cl_2 și Cl_3. Randamentul de OE este de 120 kg la 100 kg etilenă. Din fluxul de apă se poate recupera glicol-tehnic (v. tabelul 177).

oxid de potasiu, K_2O, t_t=740 °C, d=2,32 g/cm^3, substanță solidă cristalină de culoare albăstruie.M. 94.19. Reacționează violent cu apa cu formare de KOH. Se folosește la sinteza NH_3 ca activator pentru catalizator.

oxid de propilenă CH_3 CH CH_2O; M 58,081,În tabelul 177 sunt date unele proprietăți ale oxidului de propilenă. Prin hidratare în mediu acid se obține propilen-glicol 1-2. Se folosește ca component pentru lichidele hidraulice, ca solvent pentru rășini, pentru fabricarea unor medicamente și preparate cosmetice.

oxid de sodiu, Na_2O, substanță solidă, cristalină, de culoare albă. M 61,99, t_t 1132 °C, în atmosferă inertă densitate 2,37 g/cm^3, cu apa formează NaOH, cu sulful Na_2S și Na_2SO_4, cu CO_2 - Na_2CO_3. Se păstrează în benzen uscat. Este reactiv pentru diferite sinteze.

Scanned with OKEN Scanner

oxidant, elemente electronegative sau ioni, care într-o reacție de oxido-reducere câștigă unul sau mai mulți electroni, reducându-se.

oxidare, proces prin care un atom sau un ion își mărește valența pozitivă sau își micșorează valența negativă ca urmare a pierderii unui anumit număr (1,2,3) de electroni. De ex:

$$Na - e \longrightarrow Na^+$$
$$Fe^{2+} - e \longrightarrow Fe^{3+}$$
$$Cl^- - e \longrightarrow Cl$$
$$HO^- - e \longrightarrow HO^{\cdot}\ (radical)$$

Elementul care pierde electronii este oxidat. Procesul decurge în prezența unui reactant capabil să capteze electronii pierduți (deci care are un caracter oxidant) și care în acest proces se reduce. Oxidarea catalitică a hidrocarburilor la carbonul primar și la carbonul secundar are loc după schema dată în figura 185:

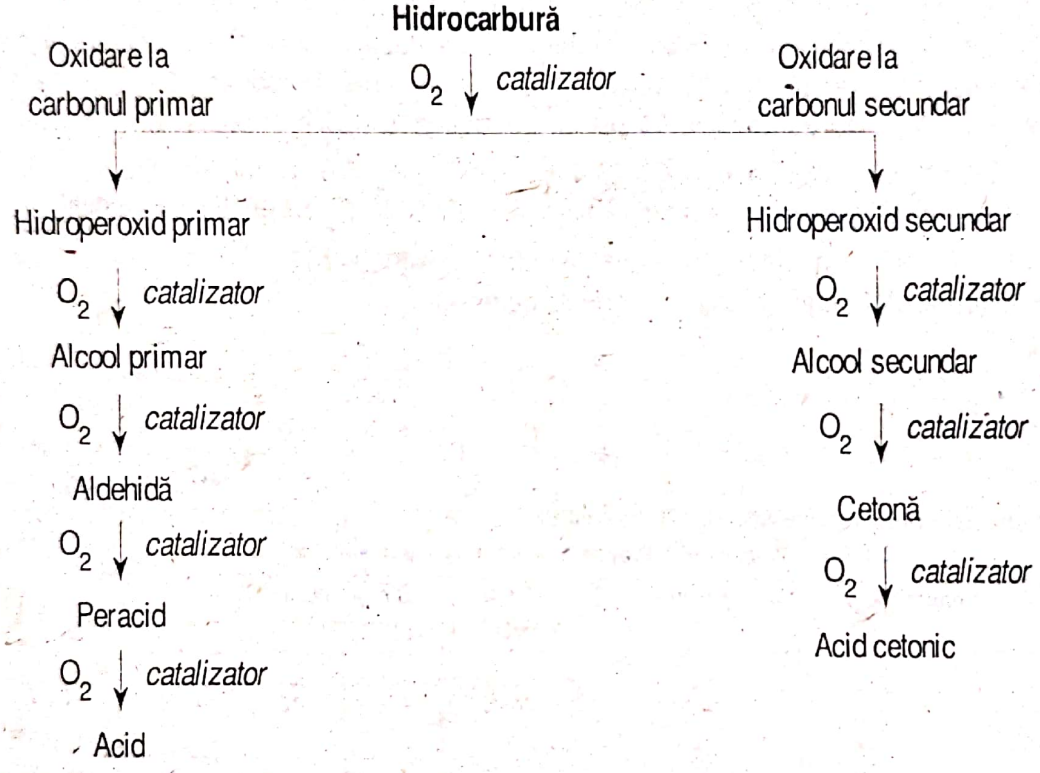


Figura 185. Oxidarea catalitică a hidrocarburilor la carbonul primar și la carbonul secundar

Prin reacțiile de oxidare, atomii sau ionii își măresc valența pozitivă ca urmare a pierderii unui anumit număr de electroni.

oxidarea butanului, are loc în soluție de acid acetic, principalul produs rezultat la temperaturi de 140-180°C și la presiuni de 5 MPa, fiind acidul acetic. Se mai produc alcooli, aldehide, cetone și acizi (proces catalitic). Catalizatori pentru oxidare : săruri de Co, Mo, V.

oxidarea ciclohexanului la ciclohexanol și mai departe la fenol și acid adipic.

oxidarea hidrocarburilor, procese pentru obținerea de derivați oxigenați ai hidrocarburilor (oxizi, alcooli, aldehide, cetone, acizi). Deoarece hidrocarburile cu aerul formează amestecuri explozive, procesele au loc în domenii de concentrații inferioare sau superioare domeniilor de concentrații explozive.

oxidarea hidrocarburilor alchil aromatice pentru producere de acizi (ex. oxidarea p-Xilenului la acid tereftalic).

oxidarea izo-Propil-benzenului cu producerea simultană a fenolului și a acetonei.

oxidarea în plasmă, la temperaturi scăzute, într-un mediu care conține oxigen. Plasma se realizează prin descărcări electrice de curent continuu, (de înaltă frecvență și super înalte frecvențe). Diversitatea procedeelor de oxidare în plasmă, de oxidare iono-plasmă în atmosferă de oxigen, la temperaturi înalte cu super înalte frecvențe sau prin descărcări în vacuum (în jur de 1 Pa) și tempratura suprafeței supuse oxidării nu mai mare de 430°C (v. plasmă).

oxidare parțială, procese de conversie a unor produse petroliere (nafta, combustibili grei reziduuri, inclusiv cele

Scanned with OKEN Scanner

sulfuroase și cu conținut ridicat de metale) în gaze de sinteză. Procesul constă în introducerea materiei prime împreună cu oxigen și cu abur, în camera de gazeificare, care lucrează la 1100-1500°C și la o presiune de 2-8 MPa. Reacțiile tipice de oxidare pentru metan sunt:

$$2\,CH_4 + O_2 = 2\,CO + 4\,H_2$$
$$2\,CO + 2\,H_2O = 2\,CO_2 + 2\,H_2$$
$$2\,CH_4 + O_2 + 2\,H_2O = 2\,CO_2 + 6\,H_2$$

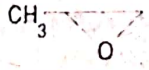
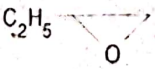
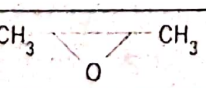
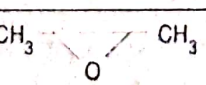
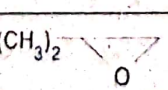
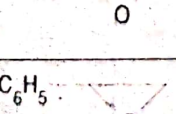
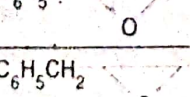
(v. Gazeificare).

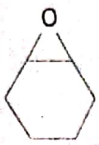
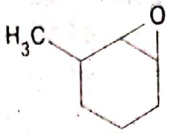
oxigen, element din grupa IV a sistemului periodic, Z-8, M 15,9994. Oxigenul din natură este compus din trei izotopi stabili ^{16}O (99,759%), ^{17}O(0,037%) și ^{18}O(0,204%). Configurația orbitalului exterior $2s^2\ 2p^4$. Raza covalentă 0,066 nm. Molecula de oxigen este formată din doi atomi. Distanța dintre atomi în molecula O_2 este de 0,12074 nm. Energia de ionizare O_2 12,075 eV, energie de disociere 493,57 kJ/mol, constanta de disociere $Kp = p_o^2 / pO_2$ este de $1,662 \cdot 10^{-1}$ la 1500 K, raza ionică O^{2-} 0,121 nm (număr de coordinare 2). Gaz fără culoare, fără miros și fără gust. t_f 90,188 K, punct triplu 54,361 K, densitatea la 273 K și presiune normală 1,4289 g/l. t_{cr} 154,581 K, p_{crit} 5,043 MPa, d_{crit} 436,2 kg/m^3, C^0_p 29,4 J(/mol, K); ΔH_{vap} 6,8 kJ/mol (90,1K); S°_{298} 205.0 J/(mol. K). Oxigenul lichid este colorat în albastru, densitate 1,14 g/cm^3 (90,188 K) C°_p 54,40 J/mol K, conductibilitate termică 0,147 Wt/(mK) (90K; 0,1 MPa), η $1,890 \cdot 10^{-2}$ Pa. s, σ $13,2 \cdot 10^{-3}$ N/m (90 K).

oxizi ai hidrocarburilor olefinice. Compuși cu formula generală:

În tabelul 183 sunt date proprietățile unor oxizi ai olefinelor.

Tabelul 183. **Proprietățile unor oxizi ai olefinelor**

Denumirea	Formula	Masă moleculară	Temperatura, °C			
			t_t	t_f	d^{20}_4	n^{20}_D
Etilen-oxid		44,05	-112	10,7	0,8827	1,3646
Propilen oxid		58,05	-104,4	34,5	0,8519	1,3667
Butilen oxid-(1)		72,11	–	63,3	0,837 (17 °C)	1,3851
trans-Butilen oxid-(2)		72,11	-32,6	54,2	0,8043 (10 °C)	1,3739
cis-Butilen oxid-(2)		72,11	-30	60,5-60-67	0,8260	1,3825
izo-butilen oxid		72,11	–	52,0	0,8112	1,3730
Stiren-oxid		120,11	–	192,0	1,0523	1,5331 (25 °C)
Benzil-etilen oxid		134,13	–	98-100/17 (mm Hg)	1,006	–
Ciclopenten oxid		84,19	–	10,2	–	1,4330 (29 °C)

Denumirea	Formula	Masă moleculară	Temperatura, °C			
			t_1	t_f	d^{20}_4	n^{20}_D
Ciclohexen oxid		98,15	–	131	0,9663	1,4519
3 metil ciclohexen oxid		112,17	–	143-144	0,93	

oxizi de azot, compuși complecși în molecula cărora intră numai azot și oxigen. În tabelul 184 sunt date caracteristicile oxizilor de azot.

Tabelul 184. **Caracteristicile oxizilor de azot.**

Caracteristici	N_2O	NO	NO_2	N_2O_4	N_2O_3	N_2O_5
culoare	incolor	incolor	roșu brun	incolor	cristale albastre	incolor
t_f°C	-88,5	-151,6	–	20,6	-40	33 (t. descompunere)
t_f°C	-91,0	-163,7	–	-11,2	-101	41
densitate g/cm³	1,9778	1,3402	1,491 (0°C)	–	–	–
densitatea lichidului sau a substanței solide g/cm³	1,226 (-88,5)	1,332 (-163)	–	1,536 (-20)	–	2,05 (15)
$t_{critică}$ °C	36,45	-93	–	158,2	–	–
p_{critic} MPa	7,254	6,48	–	10,13	–	–
v_{critic} dm³/mol	0,0973	0,0580	–	0,167	–	–
C^o_p J/mol·K	38,63	29,85	37,18	79,2	72.7	95,3
ΔH^o_f kJ/mol	81,6	91,26	34,2	11,1	86.6	13,3
S^o_{298} J/mol·K	219,9	210,64	240,06	304,4	314.6	355,6

N_2O - *protoxid de azot*, în cantitățile mici produce o stare de bună dispoziție, motiv pentru care este denumit "gaz ilariant". Oxidul de azot NO practic nu se descompune la tempraturi sub 1000°C; N_2O_3, trioxidul de azot, anhidra acidului azotos sub - 101°C există ca, compus individual. La temperaturi mai mari se află în echilibru cu oxizi de disociere NO și NO_2; NO_2 - *dioxidul de azot* este foarte toxic. În stare solidă se prezintă sub forma unei substanțe incolore datorită formării tetraoxidului de azot $2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$. Se comportă ca anhidridă mixtă a acidului azotic și azotos :

$$2\,NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

În cazul în care oxidul de azot NO ajunge în stratosferă se declanșează o reacție în lanț cu ozonul, cu formare de NO_2, iar NO_2 reacționează cu atomii de oxigen regenerând NO [92] (v. Poluarea mediului și măsuri de protecție)
Pentru protecția mediului se reduc catalitic oxizii de azot conform reacțiilor :

$$4\,NO + 4\,NH_3 + O_2 \rightarrow 4\,N_2 + 6\,H_2O$$

$$2\,NO_2 + 4\,NH_3 + O_2 \rightarrow 3\,N_2 + 6\,H_2O$$

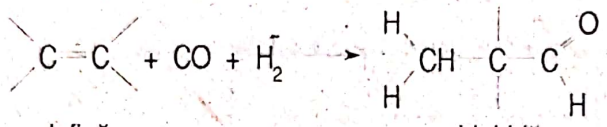
(Se folosesc catralizatori: oxizi de Ti-V pe suport de silice).
- Limitele maxime admisibile de oxizi de azot (NOx) sunt de 25 ppm pentru NO și 3 ppm pentru NO_2.
Pentru reducerea conținutului de NOx în gazele arse de la cuptoarele tehnologice, au fost realizate noi tipuri de arzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

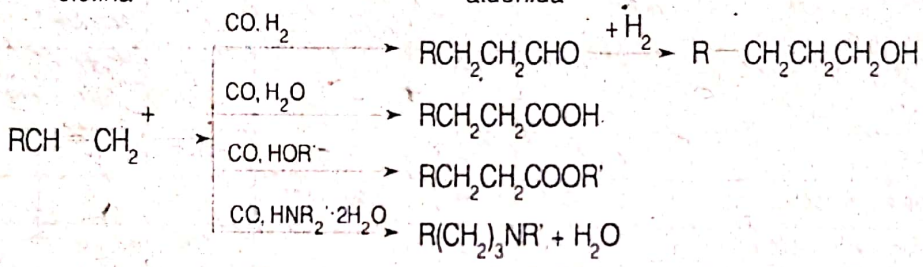
oxizi de fier, combinații ale fierului cu oxigenul. Se cunosc următorii oxizi de fier: FeO și Fe_2O_3,(oxizi ai fierului bivalent și trivalent). Oxidul Fe_3O_4 se găsește în natură sub formă de magnetită. Se prezintă sub forma unei substanțe cristaline, de culoare neagră, greu solubilă în apă și acizi.

oxizi de sulf, combinații ale oxigenului cu sulful. Se cunosc următorii oxizi ai sulfului: dioxid de sulf SO_2, combinație a sulfului tetravalent; trioxid de sulf SO_3 combinație a sulfului hexavalent M - 80,07, substanță solidă incoloră, care fumegă puternic în aer. Se prezintă în trei modificații α, β și γ, care se caracterizează prin temp. de fierbere și de topire diferite. Modificația este un trimer $(SO_3)_3$, celelalte două modificații sunt polimeri $(SO_3)_n$, alcătuite dintr-un număr mare de molecule legate prin intermediul atomilor de oxigen (gradul de polimerizare n fiind mai mare pentru modificația α). Reacționează energic cu apa și formează acidul sulfuric (Sin. anhidridă sulfurică).

oxosinteză proces între hidrocarburi nesaturate, oxid de carbon și alți compuși conform reacțiilor:



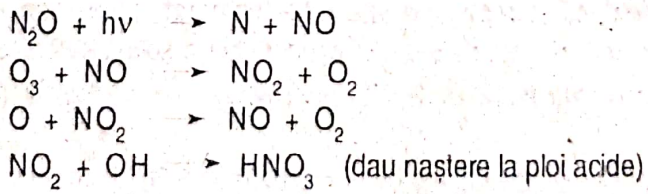
olefină aldehidă



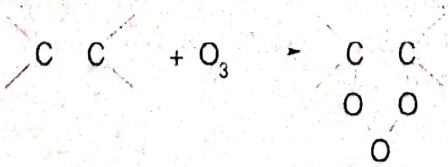
Produsele obținute prin procese de oxosinteză sunt compuși cu 3 până la compuși cu peste 19 atomi de carbon în moleculă. Materiile prime pot fi: etilenă, propilenă, butilenele, dimeri, trimeri și tetrameri ai propilenei, copolimerii propilenei și butenelor; 1-alchene, alchene superioare. În funcție de catalizatorii folosiți temperaturile pot fi de 120-200°C, presiunile între 1-30 MPa. În cazul oxosintezei, propilenei efectul termic este de 126 kJ/mol. S-au brevetat catalizatori complecși ai metalelor: cobalt, rodiu, ruteniu, osmiu, iridiu, platină, fier, reniu, mangan, nichel , etc. În procesele industriale de oxosinteză o mai mare utilizare o au catalizatorii care conțin cobalt și rodiu.În reacțiile de hidrogenare a CO cu H_2 sunt mai activi catalizatori cu platină, paladiu și nichel.

ozon, O_3, modificație alotropică a oxigenului, cu molecula formată din trei atomi. Gaz cu miros caracteristic f. puternic, foarte exploziv și toxic. Ozonul absoarbe undele ultraviolete din stratosferă. Oxizii de azot reactionează cu ozonul și distrug învelișul din straturile superioare ale atmosferei.

Reacțiile tipice care au loc între oxizii de azot și ozon și care reduc conținutul de ozon în stratosferă sunt [92]:



ozonide, produși cu stabilitate redusă, rezultați din adiția ozonului la legăturile duble de tip carbon-carbon.

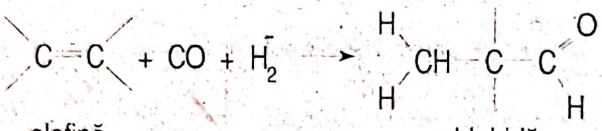


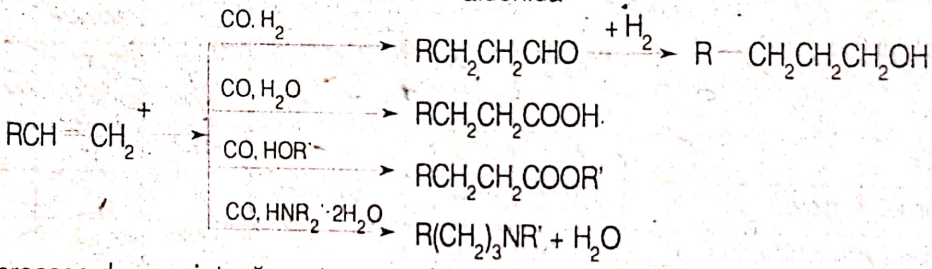
Ozonidele neorganice au formula generală $M(O_3)_n$.

oxizi de fier, combinații ale fierului cu oxigenul. Se cunosc următorii oxizi de fier: FeO și Fe_2O_3,(oxizi ai fierului bivalent și trivalent). Oxidul Fe_3O_4 se găsește în natură sub formă de magnetită. Se prezintă sub forma unei substanțe cristaline, de culoare neagră, greu solubilă în apă și acizi.

oxizi de sulf, combinații ale oxigenului cu sulful. Se cunosc următorii oxizi ai sulfului: dioxid de sulf SO_2 combinație a sulfului tetravalent; trioxid de sulf SO_3 combinație a sulfului hexavalent M - 80,07, substanță solidă incoloră, care fumegă puternic în aer. Se prezintă în trei modificații α, β și γ, care se caracterizează prin temp. de fierbere și de topire diferite. Modificația α este un trimer $(SO_3)_3$, celelalte două modificații sunt polimeri $(SO_3)_n$, alcătuite dintr-un număr mare de molecule legate prin intermediul atomilor de oxigen (gradul de polimerizare n fiind mai mare pentru modificația α). Reacționează energic cu apa și formează acidul sulfuric (Sin. anhidridă sulfurică).

oxosinteză proces între hidrocarburi nesaturate, oxid de carbon și alți compuși conform reacțiilor:





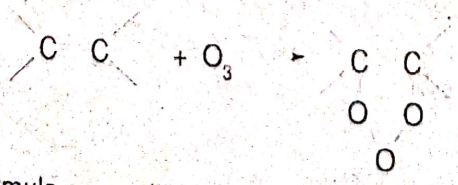
Produsele obținute prin procese de oxosinteză sunt compuși cu 3 până la compuși cu peste 19 atomi de carbon în moleculă. Materiile prime pot fi: etilenă, propilenă, butilenele, dimeri, trimeri și tetrameri ai propilenei. copolimerii propilenei și butenelor; 1-alchene, alchene superioare. În funcție de catalizatorii folosiți temperaturile pot fi de 120-200°C, presiunile între 1-30 MPa. În cazul oxosintezei, propilenei efectul termic este de 126 kJ/mol. S-au brevetat catalizatori complecși ai metalelor: cobalt, rodiu, ruteniu, osmiu, iridiu, platină, fier, reniu, mangan, nichel , etc. În procesele industriale de oxosinteză o mai mare utilizare o au catalizatorii care conțin cobalt și rodiu.În reacțiile de hidrogenare a CO cu H_2 sunt mai activi catalizatori cu platină, paladiu și nichel.

ozon, O_3, modificație alotropică a oxigenului, cu molecula formată din trei atomi. Gaz cu miros caracteristic f. puternic, foarte exploziv și toxic. Ozonul absoarbe undele ultraviolete din stratosferă. Oxizii de azot reacționează cu ozonul și distrug învelișul din straturile superioare ale atmosferei.

Reacțiile tipice care au loc între oxizii de azot și ozon și care reduc conținutul de ozon în stratosferă sunt [92]:

$$N_2O + h\nu \rightarrow N + NO$$
$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$$
$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$$
$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$$ (dau naștere la ploi acide)

ozonide, produși cu stabilitate redusă, rezultați din adiția ozonului la legăturile duble de tip carbon-carbon.



Ozonidele neorganice au formula generală $M(O_3)_n$.

parafină, reprezintă un amestec de hidrocarburi saturate C_{18}-C_{35}, în principal cu structură normală, cu masă molară 300-400, fără culoare; cristalele se topesc la 45-65°C. Densitatea 0,880-0,915 g/cm^3 la 15°C. Nu se dizolvă în apă și în alcool etilic. Se dizolvă în solvenți organici și în uleiurile mierale. Parafina se obține prin deparafinarea uleiurilor minerale (v. deparafinare) din care rezultă ca produs secundar gaciul, ce se supune dezuleierii (îndepărtarea hidrocarburilor lichide din gaci) după care se purifică prin tratare cu acid sulfuric, cu pământ decolorant, sau hidrofinare. Toate tipurile de parafină nu trebuie să aibă miros și să nu conțină Benzopiren. Parafina este folosită ca materie primă pentru fabricarea α-olefinelor, acizilor grași, material electroizolant, component pentru fabricarea unsorilor consistente, a aditivilor pentru uleiurile lubrifiante, în industria alimentară și în industria ușoară. În tabelul 185 sunt date analizele tipice pentru parafină.

Tabelul 185. **Analize tipice pentru parafină**

Caracteristci	Transparentă			Opacă
Temperatură de topire °C	52-54	56-58	58-62	
aspect	cristale albe			masă opacă
punct de topire °C	52-54	56-58	58-62	58-62
continut de ulei, % max.	0,5	0,5	0,5	1,5
culoare Stammer WW	max. 11/2	11/2	11/2	21/2
t_{inf} C	min. 160	min. 160	min. 160	min. 160
nu isi schimbă culoarea (zile)	7	7	7	7
gust, miros	fără			

Paraformaldehidă, $(CH_2O)_n$ produs de polimerizare liniară a formaldehidei cu grad de polimerizare redus, 20-60.

$$n\,CH_2O \rightarrow (-CH_2-O-)_n$$

Se obține prin evaporarea în vid a formolului(soluție de 37-37,3 Formaldehidă, 6-15 % alcool metilic, 0,02-0,04 % acid formic în apă). Pulbere albă, cristalină, cu miros înțepător; la 140-160°C depolimerizează, formând Formaldehidă. Este folosită în sinteza bachelitei, ca dezinfectant și ca sursă de Formaldehidă în sinteze de laborator; t_{inf} = 71°C

parahor, constantă empirică pentru substanțe organice, determinată de structură și independentă de temperatură. $P = M_s \frac{\sigma^{1/4}}{\rho_l - \rho_v}$ în $J^{1/4} \cdot m^{5/2} \cdot mol^{-1}$, în care: M_s - masa molară a substanței în kg mol^{-1}; σ - coeficient de tensiune superficială a lichidului care se află în echilibru cu vaporii în $J \cdot m^{-2}$

Paraldehidă (Paraacetaldehidă) $CH_3-CH\begin{matrix}O-CH(CH_3)\\ O-CH(CH_3)\end{matrix}>O$; M 132,16 , lichid incolor, d_4^{20} = 0,9943 g/cm^3, t_t 12.6°C, t_f 124°C, n_d° 1,4049. Solubilitatea în 100 ml apă 5,88g. Depolimerizează la distilare după adăugare de H_2SO_4 concentrat.

parametri critici, parametrii la care proprietățile fizice ale unei substanțe devin identice în condițiile de echilibru termodinamic, pentru lichide și vapori (definesc starea critică a substanței respective). La o creștere infinit mică a presiunii și temperaturii peste valorile critice, sistemul trece în fază unică fluidă, considerată a fi gazoasă. Punctul critic se caracterizează prin: p_{cr} - presiune critică; t_{cr} - temperatură critică; v_{cr} volum critic; d_{cr} - densitate critică. În acest punct curba de echilibru lichid-vapori p=f(t) se termină și $t=t_{cr}$; $d_l = d_g = d_{cr}$; $V_l = V_g = V_{cr}$; numărul gradelor de libertate f=0. Pentru calculul temperaturii critice T_{cr} (în K) a hidrocarburilor și fracțiilor petroliere poate fi folosită următoarea relație. [109]. $T_{cr} = 1,027\,T_f + 159$.

Pentru cicloparafine și hidrocarburi aromatice: $T_{cr} = 1,41\,T_f + b\,(0,383\,T_f - 93)$, în care: T_f - temperatura de fierbere în K; b - raportul dintre numărul de atomi de carbon care nu se află în ciclu și numărul total de atomi de carbon din compusul respectiv. Pentru fracții petroliere [109]. $T_{cr} = 355 + 0,97\,a - 0,00049\,a^2$, în care: $a = 1,8(T_{50}-359)$; T_{50} - temp. la care distilă 50% din fracția petrolieră K (GOST 2177 - 82). Se mai folosesc următoarele relații de calcul [48].

$T_n/T_{cr} = 0,567 + \Sigma\Delta T - (\Sigma\Delta T)^2$, în care: T_n - temperatura normală de fierbere în K;

$M/p_{cr} = 0{,}34 + \Sigma\Delta p$, în care $\Sigma\Delta p$ este suma incrementelor pentru atomi și grupe de atomi.

$V_{cr} = 40 + \Sigma\,\Delta V$, în ml/mol.

În fig.186 sunt date temperaturile critice a hidrocarburilor din diferite serii în funcție de temperaturile de fierbere.

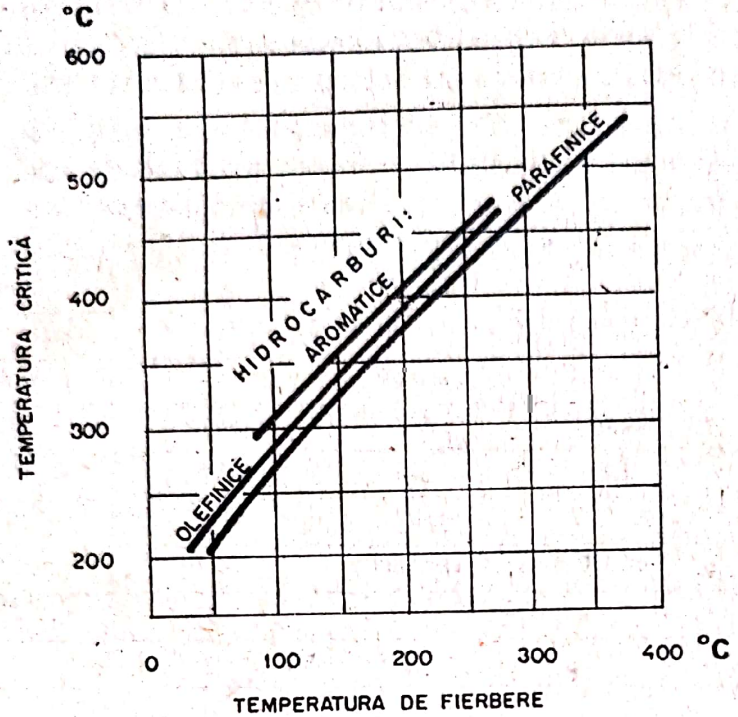


Fig. 186. Temperaturile critice ale hidrocarburilor din diferite serii [119].

Tabelul 186. **Increment pentru calculul datelor critice ale hidrocarburilor**

Atomi și grupe de atomi	Calculul temperaturii critice	Calculul presiunii critice	Calculul volumului critic
$-CH_3$ și $-CH_2-$	0,020	0,227	55,00
$-CH_2-$ în ciclu	0,013	0,184	4,45
$-\overset{\vert}{C}H-$	0,012	0,210	51,00
$-\overset{\vert}{C}H-$ în ciclu	0,012	0,192	46,00
$-\overset{\vert}{C}H-$ și $-CH_2-$	0,018	0,198	45,00
$-\overset{\vert}{C}H-$ în ciclu	0,011	0,154	37,00
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	0,0	0,210	41,00
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$ în ciclu	(0,007)	(0,0154)	(31,00)
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$ și $-C-$	0,0	0,198	36,00
idem, în ciclu	0,011	0,154	36,00
$-C-$ și $-\overset{\vert}{C}H-$	0,005	0,154	(36,00)

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 187 sunt dați parametrii critici ai unor substanțe

Tabelul 187. **Parametrii critici ai unor substanțe**

Substanța	T_{cr} K	p_{cr} MPa	V_{cr} m³/mol
He	5,19	0,227	57,4
H_2	33,24	1,30	65,0
Ne	44,4	2,654	41,7
N_2	126,25	3,400	90,1
CO	132,93	3,499	93,0
Ar	150,65	4,86	74,67
O_2	154,58	5,043	78
CH_4	190,66	4,626	99,38
Kr	209,39	5,49	91,9
Xe	289,74	5,83	118,29
CO_2	304,13	7,375	94,04
C_2H_6	305,33	4,871	147,1
SF_6	318,678	3,760	200,1
C_3H_8	369,85	4,247	200,0
H_2S	373,6	9,007	97,4
SO_2	430,7	7,88	122
SO_3	491,6	8,49	126
H_2O	647,3	22,12	56
Hg	1460	166,1	48
Li	1200	68,9	66

În cazul amestecurilor complexe, starea critică se definește ca la substanțele pure, dar ea nu mai corespunde cu cea mai mare temperatură și cea mai înaltă presiune la care faza de vapori și de lichid coexistă în echilibru, amestecul prezentând trei stări distincte: starea critică; starea celei mai înalte temperaturi; starea cele mai înalte presiuni la care fazele sunt în echilibru. Amestecurile complexe de hidrocarburi manifestă în vecinătatea punctului critic comportări neașteptate, cunoscute sub numele de vaporizare și condensare retrogradă.

parametri de stare, mărimi fizice, care caracterizează starea sistemelor în condiții de echilibru termodinamic. Parametrii extensivi de stare sunt acei parametrii care se modifică cu modificarea masei sistemului, ca de exemplu volumul, greutatea, concentrația. Parametri intensivi de stare sunt acei parametri care nu depind de masa sistemului și au aceiași valoare indiferent de cantitatea de substanță, ca de exemplu temperatura "T" presiunea "p", (ei nu tind spre zero prin reducerea dimensiunilor sistemului). Între parametrii de stare există o interdependență, care în cazul gazelor ideale este exprimată de relația de stare Clapeyron

$$pV = n\,RT$$

parametri pseudocritici, pentru amestecuri de gaze, sunt parametrii corespunzători teoremei stărilor corespondente (stări cu cel puțin doi parametrii reduși identici - v. parametri reduși) a căror proprietăți fizice sunt identice. Amestecul se consideră ca un gaz individual cu o masă moleculară medie și parametrii pseudocritici se calculează cu următoarele relații:

$$(T_{cr})_m = \Sigma T_{cri} \cdot y_i$$

$$(p_{cr})_m = \Sigma p_{cri} \cdot y_i$$

în care : T_{cri} - este temperatura critică a componentului "i"; p_{cri} - presiunea critică absolută a componentului "i"; y_i - fracția molecular a componentului "i" din amestec. Z_{cr} se poate determina cu ajutorul nomogramei din figura 187.

Scanned with OKEN Scanner

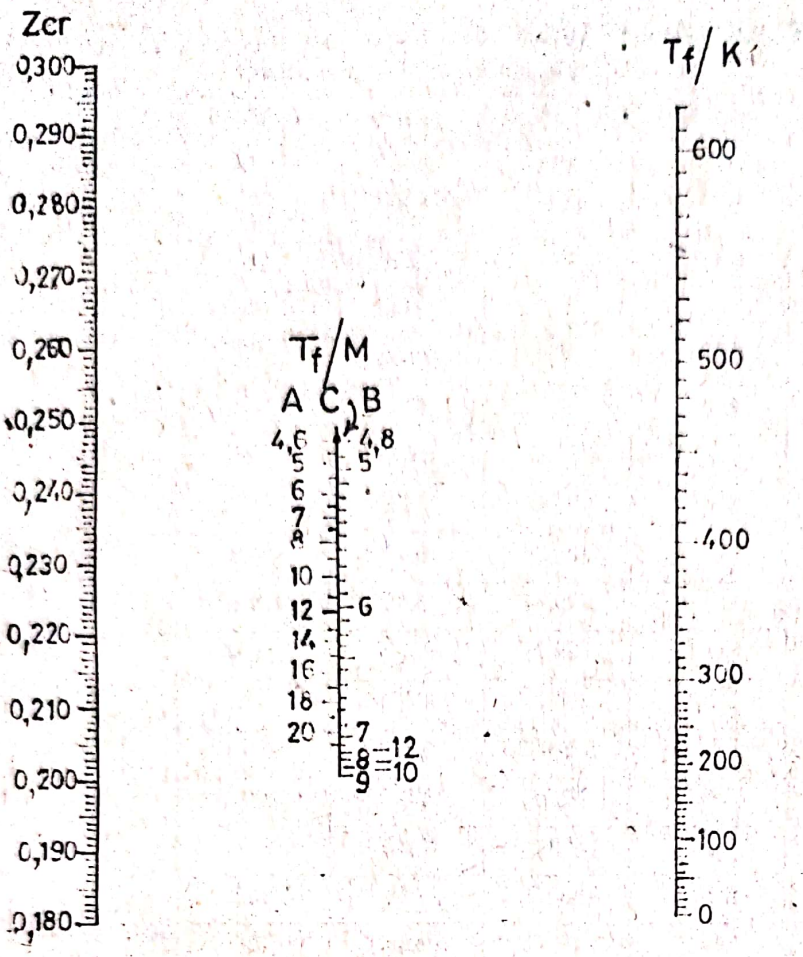


Fig. 187. Nomogramă pentru determinarea coeficientului critic de neidealitate Z_{cr} [131]
A - pentru alcooli primari și compuși anorganici de tipul H_2X și H_3X; B - pentru compuși alifatici cu azot, HCN, nitrați, acizi carboxilici cetone și alți compuși de tipul HX; C - pentru restul de compuși.

Pentru amestecuri de gaze reale, parametrii pseudocritici se calculează cu relația Amagat :

$$Z_{am} = \Sigma y_i z_i$$

Z_i - la temperatura și presiunea amestecului sau, corespunzător regulei lui Kay:

$$<T_{cr}> \Sigma y_i T_{cr,i};\ <p_{cr}> \Sigma y_i p_{cr,i};\ <V_{cr}> \Sigma y V_{cr,i}$$

în care : $T_{cr,i}$ - temperatura critică absolută a componentului i; $p_{cr,i}$ - presiunea critică absolută a componentului i: y_i - fracția molară a componentului i.
Rezultă, pentru coeficientul de neidealitate (numit, în mod curent, de compresibilitate) expresia :

$$z = \frac{pV}{RT};\ z_{cr} = \frac{p_{cr} \cdot V_{cr}}{RT_{cr}};\ z_{cr} = \frac{p_r \cdot V_r}{T_r}$$

În condiții corespondente, valorile lui "z" sunt identice pentru toate substanțele.
parametri reduși sunt definiți ca rapoarte dintre parametrii reali și cei critici [73]

$$V_R - \text{volumul redus} = \frac{\text{volumul în condițiile specifice}}{\text{volumul la punctul critic}} = \frac{V}{V_{CR}}$$

$$T_R - \text{temperatura redusă} = \frac{\text{temperatura absolută}}{\text{temperatura critică absolută}} = \frac{T}{T_{CR}}$$

$$P_R - \text{presiunea redusă} = \frac{\text{presiunea absolută}}{\text{presiunea critică absolută}} = \frac{P}{P_{CR}}$$

Parametrii reduși în corelare cu multe propietăți sunt utili pentru calcule inginerești.
para-Xilen (p-Xilen), C_8H_{10}, hidrocarbură alchil aromatică(v. xileni). Principalul proces pentru separarea p-Xilenului din amestecul de xileni este procesul "Parex" sub licență U.O.P., prin care se poate obține p-Xilen de

puritate 99.9% gr [94]. Pentru separare se folosesc adsorbanți: ADS-27, ADS-7, D 1000 și D 2000 (denumiri comerciale folosite de UOP). Gradul de recuperare a p-Xilenului în cazul folosirii tehnologiei Parex este de 97%, comparativ cu 65% cât se obține prin procesele de separare prin cristalizare. În tabelul 188 sunt date consumurile specifice comparative în cazul separării para-xilenului prin cristalizare și prin adsorbție.

Tabelul 188. **Date comparative privind consumurile specifice pentru separarea p-Xilenului prin cristalizare și prin adsorbție (procesul Parex sub licență UOP)**

Consumuri la 1t de PX	Separarea para-xilenului prin cristalizare la temperaturi scăzute. Tehnologie:		Separare p.-xilen prin adsorbție. Tehnologie:
	Atlantic Richfield	Krupp Koppers	Parex UOP
abur to.	0,41	0,25	0,6
energie electrică kW/h	475	380-420	130
apă recirculată to.	79	80-100	4,5
adsorbent kg			2
desorbent kg			4

Producția mondială de p-Xilen a depășit 10 milioane de tone/an și se prevăd creșteri până în anul 2000.

particule elementare, părți constitutive ale atomului sau ale nucleului atomic, mai simple decât acesta, dar având la rândul lor un anumit grad de complexitate. Au fost identificate și studiate în radiația cosmică și prin folosirea acceleratorilor de particule de mari energii (3-6 GeV). Particulele elementare au ca principale caracteristici: masă, sarcina electrică, durata de viață, spin și izospin, modalități specifice de dezintegrare. Fiecărei particule elementare îi corespunde o antiparticulă cu aceleași caracteristici, dar cu sarcină electrică de semn opus. Particulele cu sarcină electrică nulă se confundă cu antiparticulele lor.

pasivitate, proprietate a unor metale (Fe, Al, Cr, etc.) de a rezista la acțiunea unor acizi concentrații (de ex. acid azotic), deși sunt atacate de aceiași acizi diluați. Acest fenomen se explică prin formarea unui strat protector, în special de oxid, pe suprafața metalului la contactul acestuia cu acidul concentrat.

păcură, fracțiune grea, obținută ca reziduu la distilarea primară a țițeiului, (t_f > 360°C), cu 20-60 atomi de carbon în catenă. Are o compoziție complexă în funcție de provenienta sa, așa cum se poate constata din tabelul 189. Într-o proporție din ce în ce mai mică este vândută drept combustibil lichid datorită prețului scăzut, comparativ cu prețurile ce se oferă pentru benzine și distilate medii. Ea este supusă distilării în vacuum și prelucrată în instalații de conversie termocatalitică.

Taelul 189. **Proprietățile unor păcuri de diferite proveniențe [83]**

Tipul de țiței din care provine păcura (inițial de fierbere, °C)	Păcură % vol. față de țiței	Densitate d^{20}_4	Conținut în :			Cifră de cocs % gr.	Vâscozitate cSt/100 °C
			sulf % gr.	asfaltene % gr.	V+Ni ppm		
Neparafinos România(343 °C)	40-60	0,932-0,979	0,21-0,59	–	20-30	4,21-10,3	25,4-113
Semiparafinos România(343 °C)	38,0-53	0,931-0,968	0,22-0,45	–	–	4,20-8,90	21,1-42
Parafinos România (343 °C)	30,5-54	0,903-0,951	0,13-0,46	–	12-18	2,62-8,16	10,0-36,1
Murban Abu-Dhabi (350 °C)	34,51	0,918	1,49	0,21	4	3,7	10,8
Arabian usor (343 °C)	44,7	0,945-0,953	2,75-3	3,5	30-34	7,6	21
Burgan - Kuwait (350 °C)	48,79	0,969	4,06	2,6	63	9,5	48,6
Kirkuk - Iraq (343 °C)	35-39,3	0,967	4,00	3,3	80	8,4	30,1 (350 °C)
Agha Jari-Iran (343 °C)	42	0,950	2,50	1,6	124+36	–	27,8
Gach Saran - Iran (350 °C)	45,73	0,968	2,6	3,8	267	10,2	57,3
Leona - Venezuela (371 °C)	50,5	0,983	2,2	–	–	10,1	142
Arabian greu (343 °C)	53,1	0,984	4,19	–	123	13,2	108
Khafji (343 °C)	53	0,987	4,3	–	75	15,6	112
Ratawi, Neutral zone (327 °C)	61,21	0,996	5,36	–	105	15,9	–
Romaschino (360 °C)	43,57	0,964	2,69	–	154	9,27	55
Ekofisk - Norvegia Marea Nordului	38,8	0,925	0,39	–	7	4	170 (50°C)

Scanned with OKEN Scanner

În figurile 188 A, B, C și D se prezintă mai multe scheme de valorificare a reziduului de la distilarea atmosferica a țițeiului și de la distilarea în vacuum a păcurii.

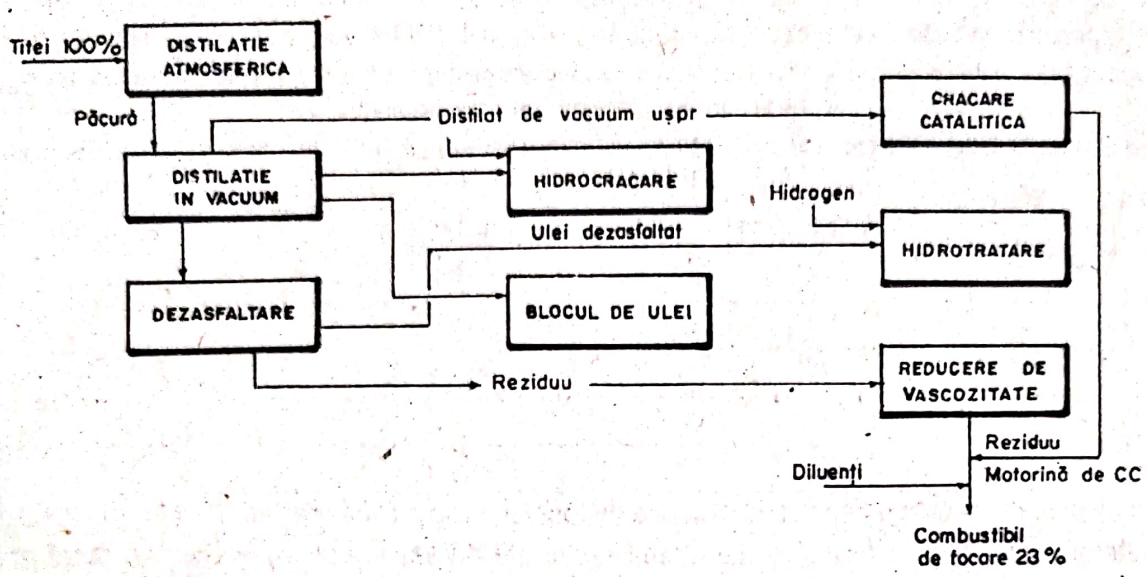


Fig. 188 A. Varianta de valorificare a păcurii pentru producere de uleiuri si cu reducere de vâscozitate în profilul rafinăriei

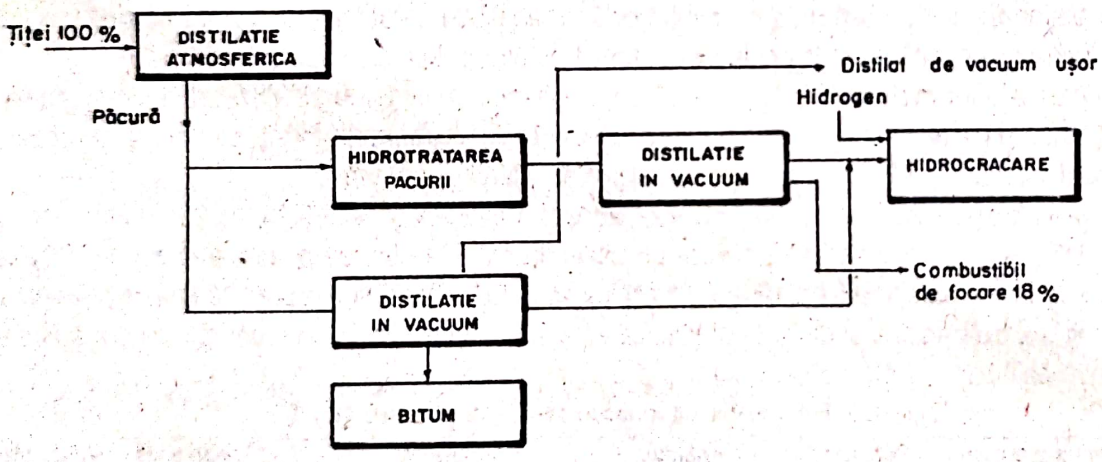


Fig. 188 B. Varianta cu hidrotratarea păcurii în profilul rafinăriei.

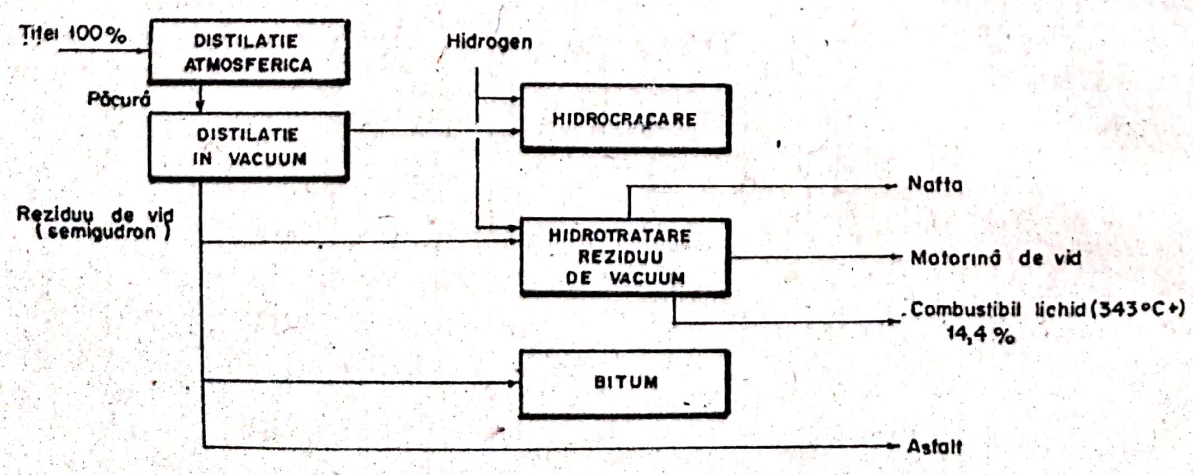


Fig. 188 C. Varianta cu hidrotratarea reziduului de vacuum

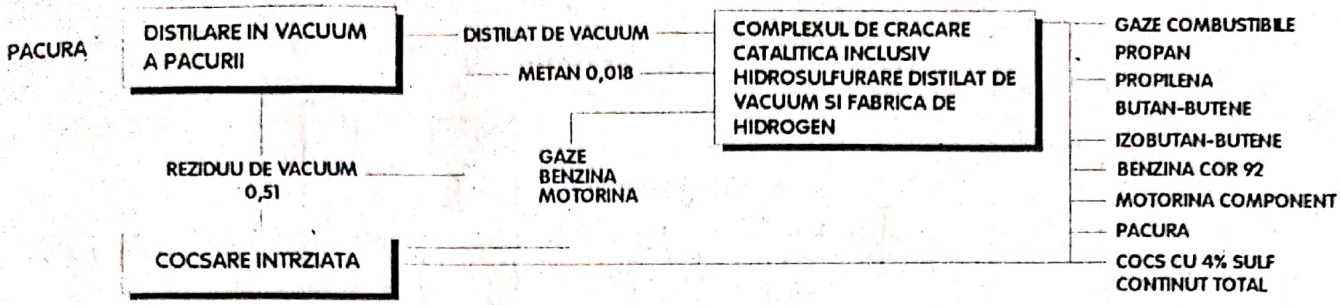


Fig. 188 D. Varianta cu cocsare întârziată în profilul rafinăriei.

pământuri rare, denumire folosită pentru oxizii elementelor din grupa lantanidelor și ai elementelor din grupa a III-a secundară (scandiu, ytriu și lantan), pentru a fi deosebiți de oxidul de aluminiu și oxizii asemănători, numiți pământuri.

pentani, C_5 H_{12}. Există trei izomeri; normal-Pentan CH_3 $(CH_2)_3$ CH_3; izo-Pentan $(CH_3)_2$ $CHCH_2$ CH_3 (2 metil-Butan) și Neopentan $(CH_3)_4$ C, (2,2 Dimetil-propan, Tetrametil-metan). Proprietăți v. hidrocarburi aciclice saturate.

pentaoxid de azot, N_2O_5, anhidrida acidului azotic. Proprietăți v. oxizi de azot. (tabelul 184)

pentaoxid de fosfor, P_2O_5, anhidrida acidului fosforic, M - 141,96, substanță solidă, de culoare albă. Prin încălzire sublimează. Din cauza avidității lui pentru apă se întrebuințează ca agent de uscare; este cel mai energic agent deshidratant. Sin. anhidridă fosforică.

percolare, proces de rafinare a produselor lichide și gazoase prin adsorbție. Este un proces fizic în care produsul ce urmează a fi rafinat vine în contact cu adsorbantul într-o coloană cu un strat fix de adsorbant sau într-un adsorber cu strat pseudofluidizat sau mișcător. Componentele nedorite sunt reținute pe suprafața sau în porii adsorbantului. În fig. 189 este dată schema unei instalații de percolare.

Percolatoarele cu strat fix de adsorbant sunt alimentate ciclic (1), componentele nedorite sunt reținute, iar produsul rafinat după ce este răcit se dirijează la rezervorul de produs rafinat. Regenerarea adsorbantului se efectuează periodic cu gaze, abur sau un solvent pentru a disloca componenții reținuți de adsorbant. Adsorbatul este răcit și dirijat la instalația de separare a mediului de regenerare din amestecul rezultat la regenerarea adsorbantului (solvent, condens etc.).

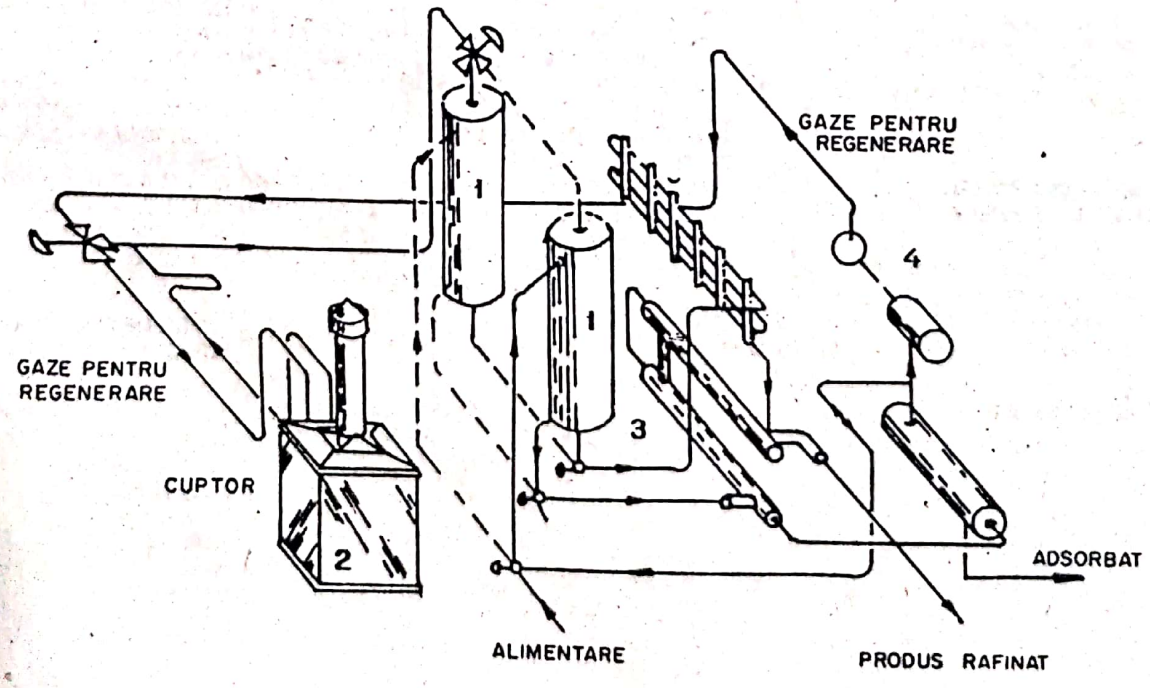


Fig. 189. Schema de principiu a unei instalații de percolare, cu adsorbția în percolatoare cu strat fix de adsorbant.
1. Percolatoare 2. Cuptor pentru încălzirea agentului de regenerare 3. schimbătoare de căldură. 4. Compresor gaze ptr. regenerare.

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 190 este dată schema instalației de percolare pentru decolorarea uleiurilor.

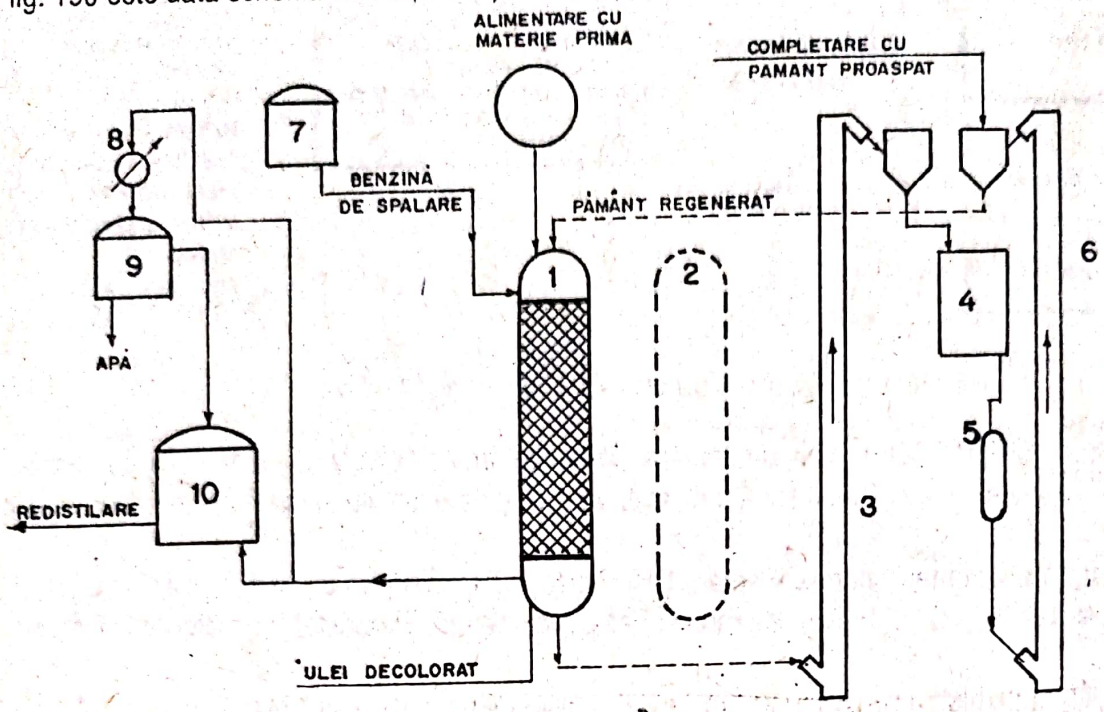


Fig. 190. Instalație pentru decolorarea uleiurilor prin percolare:
1-colbană de percolare; 2-coloană de rezervă; 3, 6-elevatoare pentru pământ uzat; 4-cuptor pentru regenerare; 5-răcitor; 7-rezervor pentru benzină de spălare; 8-condensator; 9-separator de apă; 10-rezervor pentru benzină întrebuințată.

I BAZELE PROIECTĂRII

II EVALUAREA PERICOLULUI DE ACCIDENTE

III MĂSURI DE SIGURANȚĂ

IMPACTUL EXPERIENȚEI PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA BAZELOR PROIECTĂRII

LA INSTALAȚII NOI ÎN PROIECTARE SE STABILESC ÎMBUNĂTĂȚIRILE NECESARE

OBIECTIVE NOI

PARAMETRI PRIMARI AI SISTEMULUI STUDIAT

-ZESTRE DE GPL
-PARAMETRI LIMITĂ DE OPERARE
-SURSE DE APRINDERE POTENȚIALE
-PLAN DE AMPLASARE
-SISTEME DE SECTIONARE
-PROCEDEE DE DEPRESURIZARE ȘI GOLIRE A INSTALAȚIEI
-PERSONAL ÎN ZONA ȘI PROCEDURA DE OPRIRE

FACTORI DE MEDIU ȘI CAUZE IMPREVIZIBILE

-TOPOGRAFIA TERENULUI
-SURSE NECONTROLATE DE APRINDERE
-CONDIȚII METEO. FURTUNĂ. CUTREMURE
-DEFECTE LA MATERIALE
-EXECUȚII NECORESPUNZĂTOARE

REGLEMENTĂRI

-NORMATIVE PRESCRIPȚII TEHNICE ȘI INSTRUCȚIUNI SUPLIMENTARE DE SIGURANȚĂ
-MĂSURI STABILITE CU OCAZIA ACCIDENTELOR CARE AU AVUT LOC LA INSTALAȚII SIMILARE

SIMULAREA ACCIDENTELOR PREVIZIBILE

-ESTIMAREA CANTITĂȚILOR DE GPL CE POT SCĂPA ÎN ATMOSFERĂ ÎN CAZUL UNOR DEFECȚIUNI TEHNICE
-STABILIREA PROBABILITĂȚILOR DE APRINDERE
-EVALUAREA DIMENSIUNILOR ȘI A INTENSITĂȚII UNUI EVENTUAL INCENDIU
-ZONĂ CE POATE FI AFECTATĂ TERMIC
-ZONĂ CU NOXE ÎN CAZUL INCENDIILOR
-ZONE ÎNVECINATE CE POT FI AFECTATE DE UN EVENTUAL INCENDIU
-CLĂDIRI ÎN CARE LUCREAZĂ PERSONAL CARE POT SUFERI DETERIORĂRI ÎN CAZUL UNOR EXPLOZII
-ALTE DISTRUGERI PREVIZIBILE
-PERSONAL CARE POATE FI ACCIDENTAT ÎN CAZUL UNOR EXPLOZII

INSTALAȚIILE EXISTENTE

ÎN BAZA CONSTATĂRILOR FĂCUTE SE STABILESC MĂSURI SUPLIMENTARE DE PREVENIRE A ACCIDENTELOR PRIN :

-ÎNLOCUIREA UTILAJELOR. MATERIALELOR ȘI APARATELOR NECORESPUNZĂTOARE
-MONTARE DE DETECTOARE ȘI AVERTIZOARE DE AMESTECURI EXPLOZIVE
-ÎMBUNĂTĂȚIREA AUTOMATIZĂRII
-PERDELE DE ABUR CU COMANDA DE LA TABLOU A.M.C
-COMPLETARE DE REGULAMENTE DE EXPLOATARE. INSPECȚIE ȘI REPARAȚII
-PERFECȚIONAREA PREGĂTIRII PERSONALULUI

SISTEME DE CONTROL A SITUAȚIEI ÎN CAZ DE INCENDII

-IZOLAREA ZONEI IN CARE SUNT POSIBILE ACCIDENTE PRIN SECTIONARE
-DEPRESURIZAREA SISTEMELOR
-INERTIZAREA INSTALAȚIILOR
-BARIERE PENTRU PREVENIREA EXTINDERII ZONELOR CU GPL
-CONTROLUL ACTIV AL INCENDIULUI
-CONTROLUL PASIV AL INCENDIULUI

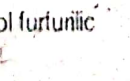
Fig.191. Evaluarea pericolelor potențiale de accidente la instalații noi și la instalații existente în vederea stabilirii măsurilor de siguranță

Scanned with OKEN Scanner

pericole de accidente, explozii, incendii și poluare. În industria de prelucrare a hidrocarburilor se lucrează cu substanțe inflamabile, explozive, toxice și poluante, care presupun o temeinică cunoaștere a acestor proprietăți și a măsurilor de prevenire a accidentelor. Din punct de vedere al pericolului de explozii și incendii substanțele din industria petrolului și din industria petrochimică se împart în: *explozive* "E" cele care în amestec cu aerul sub formă de gaze și vapori în anumite limite de concentrații, prin aprindere generează o explozie (în interiorul limitelor inferioară și superioară de explozie); *lichide ușor inflamabile* "LUI", *gaze Și lichide combustibile* "GC" *și* "LC". Principalii parametrii care caracterizează pericolul de incendiu și de explozie ai petrolului, produselor petroliere, solvenților și altor substanțe sunt temperaturile de inflamare și auto-aprindere, limitele în care are loc arderea cu aer. Evaluarea pericolelor de accidente și adoptarea măsurilor de siguranță se face la întocmirea proiectelor pentru obiective noi, și periodic la instalațiile existente. În fig.191 este dată o schemă care cuprinde principalele activități pentru evaluarea pericolelor și stabilirea măsurilor de siguranță.

În tabelul 190 sunt date temperaturile de inflamare, autoaprindere și limitele de aprindere a unor substanțe și a unor produse petroliere.

Tabelul 190. **Temperaturi de inflamare, autoaprindere și limite de aprindere și explozie pentru unele substanțe și a unor produse petroliere [20; 48; 63; 95; 100]**

Substanța	Temperatura °C		Limite de aprindere în amestec cu aerul % vol		Limite de explozie în amestecul cu aerul % vol	
					Concentrația	
	inflamare	autoaprndere	inferioară	superioară	inferioară	superioară
Acetaldehidă (CH_3CHO)	-37.7	156			4% 73,229 g/mc	57% 1044,53 g/mc
Acetilenă ($CH{\equiv}CH$)		335			2,3 % 18 g/mc	80,7 1080 g/mc
Acetonă ($CH_3–CO–CH_3$)	- 20	500			2,15 % 51,86 g/mc	13 % 430 g/mc
Acid acetic glacial (CH_3COOH fără apă)	40	485			4 % 100 g/mc	17 % 430 g/mc
Acid formic (HCOOH)	60	504	14,3	33		
Alcool benzilic ($C_6H_5CH_2OH$)	93	436			0.99 % 44.54 g/mc	15,5 % 697,29 g/mc
Alcool cetilic $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	180	238				
Alcool etilic ($CH_3–CH_2OH$)	12.8	371			3,3 % 63,24 g/mc	19 % 364.14 g/mc
Alcool furfurilic 	75	491			1,8 % 73,45 g/mc	16,3 % 665,2 g/mc
Alcool izo-propilic $CH_3–CH(OH)–CH_3$	12.0	399			2 % 50 g/mc	12.7 317 g/mc
Alcool metilic (CH_3OH)	11,1	385			5,5 % 73 g/mc	44 % 590 g/mc
Amoniac (NH_3)	2	651			16 % 113,34	25 % 178,57
Apa amoniacală	23 - 33	750			16	25
Avio-alcilat	- 34	425	0.98	5.48		
Azotat de vinil CH_2CHO_3N	- 8				2,6 % 96,26 g/mc	13,4 % 496,25 g/mc
Benzen C_6H_6	- 11	498			1,2 % 39 g/mc	7,1 % 230,75 g/mc

Substanța	Temperatura °C		Limite de aprindere în amestec cu aerul % vol		Limite de explozie în amestecul cu aerul % vol	
	inflamare	autoaprndere	inferioară	superioară	Concentrația inferioară	Concentrația superioară
Benzină auto	-39 -27	225 - 370	0,76	5,16 % 700 g/mc		
Benzină solvent	- 27	350	1,1	5,4 % 700 g/mc		
Bitum		368 - 397				
n-Butan $CH_3CH_2CH_2CH_3$	- 6-	287			1.5 % 37 g/mc	9,1 % 220.02 g/mc
Butilenă (trans-Butenă 2) $CH_3–CH=CH–CH_3$	- 80	322			1,8 % 42,01 g/mc	9.7 % 226,43 g/mcq
Ciclohexan C_6H_{12}	- 20	245			1,2 % 42,01 g/mc	8.3 % 290 g/mc
1 Clorhexan $CH_3[CH_2]_4CH_2Cl$	35	39				
Combustibil diesel	- 38 - 110	240 - 370				
o - Crezol C_7H_8O	81,1	599			1,4 % 62,4 g/mc	
m și p Crezol C_7H_8O	86	558; 555			1.1 % 49.5 g/mc	
Cumen (izo-Propil-benzen) $C_6H_5–CH(CH_3)_2$	38	424			0.88	6,5
1,2-Diclor-etan $ClCH_2–CH_2Cl$	13,3	413			6,2 % 250 g/mc	16 % 658.68 g/mc
Dietanol-amină	138	662				
Dietilen-glicol $HO–CH_2–CH_2–O–CH_2CH_2OH$	123	224			0.62 % 27.37 g/mc	6.8 % 300.19 g/mc
Difenil ($C_6H_5C_6H_5$)	113	540			0.6 % 38,57 g/mc	5.8 % 375.2 g/mc
Etan $CH_3–CH_3$		472			3,22	12,45
Etil-benzen $C_2H_5–C_6H_5$	15	432			1 % 44.16 g/mc	6.7 % 295.92 g/mc
Etilenă $CH_2=CH_2$		450			2.7 % 31 g/mc	36 % 413 g/mc
Etilen-glicol $CH_3–OCH_2–CH_2OH$	111	398			3.2 % 82.61 g/mc	6.35 % 163.96 g/mc
Etilen-oxid C_2H_4O	- 18	429			3	80
Fenol C_6H_6O	75	595			0.3	2.4
Fluid hidraulic		335 (1 at)				
Formaldehidă HCHO	71	430			7	73
Formiat de metil $H–C–O–O–CH_3$	-2	456			5.5	21.8
Formiat de etil $H–C–O–O–C_2H_5$	- 20	440			2.8	16
Furfurol $C_5H_4O_2$	61	260			1.8	3.4
Glicerină $CH_2OH–CHOH–CH_2OH$	198	362	2.6	11,3		
n Heptan $CH_3(CH_2)_5CH_3$	35	206			1.07	5.2

Scanned with OKEN Scanner

Substanta	Temperatura °C		Limite de aprindere in amestec cu aerul % vol		Limite de explozie in amestecul cu aerul % vol	
	inflamare	autoaprndere	inferioară	superioară	Concentrația inferioară	Concentrația superioară
n Hexan $CH_3(CH_2)_4CH_3$	2	234			1,2	7,5
Hidrogen (H_2)		510			4,1	96,0
Hidrogen sulfurat (H_2S)		264			4,5	45,5
Izo-Amilacetat $CH_3-CONHC_5H_{11}$	36	430	0,4	4,4		
Izo-Butan	- 60	462			1,8	8,4
Izo-Butilena		465			1,8	9,6
Izo-Heptan	< 18	287			1,0	6,6
Izo-Octan	- 9	430			0,95	6,0
Izo-Pentan	- 52	427			1,3	7,6
Izopren (2 Metil butadiena 1,3)	- 48	220			1,7	11,5
Metan CH_4	- 187,9	537,8			5	15
meta Xilen C_8H_{10}	+ 29	563			3	7,6
Metil-etil-cetona C_4H_8O	- 2,2	514			1,97	10,2
Monoetanolamină C_2H_7ON	120	450				
Motorină ușoară de CC	112	340				
Naftalina $C_{10}H_8$	80	530			1,7	8,2
Nitrobenzen $C_6H_5NO_2$	87	445			1,8	
Octan $CH_3(CH_2)_6CH_3$	13	220			0,9	65
orto Xilen C_8H_{10}	29	499	3	7,6		
Parafina	160	300				
para Xilen C_8H_{10}	29	564			3	7,6
Pacura marina	158	390				
Pacura pt. cuptoare	140	380 - 420				
n-Pentan $CH_3(CH_2)_3CH_3$	< -40	$t_{aprindere}$ 285			1,45	7,5
Petrol de DA (fr. 200-230 °C)	62	260				
Petrol lampant	40		1,2	8		
Petrol materie primă pt. piroliză	28					
Piridină C_5H_5N	20	530			1,8	12,4
Polimetilacrilat $[-CH_2-C(CH_3)-CO_2-]_n$	141	374				
Propan $CH_3-CH_2-CH_3$	< - 105	466			2,1	9,5
Propilena $CH_2=CH-CH_3$	< - 107	410			2,0	11,1
Stiren $C_6H_5-CH=CH_2$	30	530			1,1	5,2
Toluen $C_6H_5-CH_3$	4	536			1,3	6
Tiței uri	-35 - +120	260 - 310				
Ulei auto	226 - 230					
Uleiuri de aviație (turboreactoare)	204					
Uleiuri de bază pentru transmisii	210 -227					

Scanned with OKEN Scanner

Substanța	Temperatura °C		Limite de aprindere în amestec cu aerul % vol		Limite de explozie în amestecul cu aerul % vol	
	inflamare	autoaprndere	inferioară	superioară	Concentrația inferioară	Concentrația superioara
Uleiuri industriale	164	280				
Uleiuri de transformator	147	300				
Uleiuri de turbine	310	360				
White-spirit	33 - 36	227				

* în creuzet închis

periculozitate, evaluarea pericolului pe care îl prezintă substanțele din punct de vedere al toxicității (T), al pericolului de incendii și explozii (IE) și al reacțiilor periculoase RP.
Substanțele din industria de prelucrare a hidrocarburilor se împart în patru categorii de periculozitate de la 0 (cele ce nu prezintă pericol deosebit) la categoria 4(cele mai periculoase). În tabelul 191 sunt date câteva substanțe cu diferite grade de periculozitate [95].

Tabelul 191. **Grade de periculozitate ale unor substanțe din industria de prelucrare a hidrocarburilor**

	Categorii de periculozitate		
	T	IE	RP
etan	1	1	0
etilenă	1	4	2
metan	1	4	0
propan	1	4	0
propilenă	1	4	0
oxid de etilenă	2	4	3
hidrogen	0	4	2
H_2S	3	4	0
hidrogen fosforat (PH_3)	4	4	4

perioadă de inducție, reprezintă timpul necesar unei substanțe să înceapă să reacționeze intens cu oxigenul. În industria de prelucrare a hidrocarburilor perioada de inducție se determină, în condiții standardizate de determinare. Cu cât perioada de inducție a reacțiilor de oxidare este mai lungă, cu atât stabilitatea substanței este mai bună. În cazul folosirii inhibitorilor antioxidanți, în funcție de condițiile de depozitatre și lucru, a compoziției substanței, perioada de inducție se modifică în limite foarte largi, de la microsecunde la mai multe zile.
permanganat, sarea acidului permanganic $HMnO_4$, ca de exemplu $KMnO_4$, $NaMnO_4$
permanganat de potasiu: $KMn\ O_4$. Sare cristalizată, de culoare purpurie închisă, solubilă în apă, cu o coloratie roșiatică. Are o acțiune oxidantă puternică și se folosește ca dezinfectant.
peroxizi, combinații considerate ca derivați ai apei oxigenate, rezultați prin înlocuirea atomilor de hidrogen ai acesteia cu metale sau cu radicali organici și care conțin în moleculă gruparea caracteristică O–O. Exemple:
peroxid de hidrogen, apă oxigenată H_2O_2, M 34, d 1,465kg/l, t_t - 0,9°C, t_f 69,7 °C.
peroxid de potasiu, K_2O_2, M 110,20 reacționează cu apa cu degajare de oxigen

$$K_2O_2 + H_2O = 2\ KOH + 1/2\ O_2$$

Petrochimie, domeniul chimiei care se ocupă cu cercetarea compoziției și cu prelucrarea compușilor din țiței și gaze naturale, și deasemenea cu procesele de prelucrare a acestora. În balanța mondială de chimizare, țițeiul reprezintă circa 8%. În fig. 192 se prezintă principalele direcții de chimizare a petrolului brut și a derivatilor sale.
petrol lampant, fracțiune medie, obținută prin distilarea atmosferică a țițeiului cu interval de distilare 210-270 °C.

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 192 sunt date caracteristicile tipice ale unor petroluri lampante de uz casnic

Tabelul 192. **Caracteristicile tipice ale petrolurilor lampante pentru uz casnic**

Caracteristici	Tip I	Tip II	Tip III
densitate d_4^{20}	0,830	0,820	0,820
$t_{inflamare}$ AP °C min.	35	40	40
punct de tulburare °C max.	-15	-15	-15
conținut de sulf % max.	0,1	0,1	0,05
înălțimea flăcării fără fum, mm	20	22	25
culoare Stammer mm, min.	200	200	250
distilare inițial min °C	150	150	150
distilă la 200 °C % min.	18	20	25
final de fierbere °C max.	300	300	285
impurități și apă	lipsă	lipsă	lipsă

petrolatum, amestec de parafină, cerzină și ulei (7-38%), obținut prin deparafinarea uleiurilor reziduale și rafinare acidă sau selectivă. Este o substanță vâscoasă, de culoare maron deschis, cu punct de picurare 55-65°C, t_{inf} = 230-255°C. Se folosește ca materie primă pentru producerea cerezinei, component al unsorilor consistente, la fabricarea materialelor electroizolante, antiozonant pentru cauciuc [48].

petrolene, fracțiune de bitum, liberă de asfaltene și carbene, cu un raport atomic carbon: hidrogen variind între 0,60 și 0,75, ceea ce indică că un procent mare din structura lor moleculară constă din catene alifatice și nuclee saturate..

petrol turboreactor, combustibil pentru avioane și helicoptere dotate cu motoare cu turbină. Se obține prin tratarea unor fracții de petroluri distilate prin hidrofinare și hidrotratare cât și prin hidrocracarea distilatelor medii și grele. Conține hidrocarburi parafinice (20-60%), cicloparafinice (20-60%), aromatice (18,5-22%). Principalele condiții de calitate ale unor petroluri turboreactoare sunt date în tabelul 193.

Tabelul 193. **Principalele condiții de calitate pentru unele petroluri turboreactoare.**

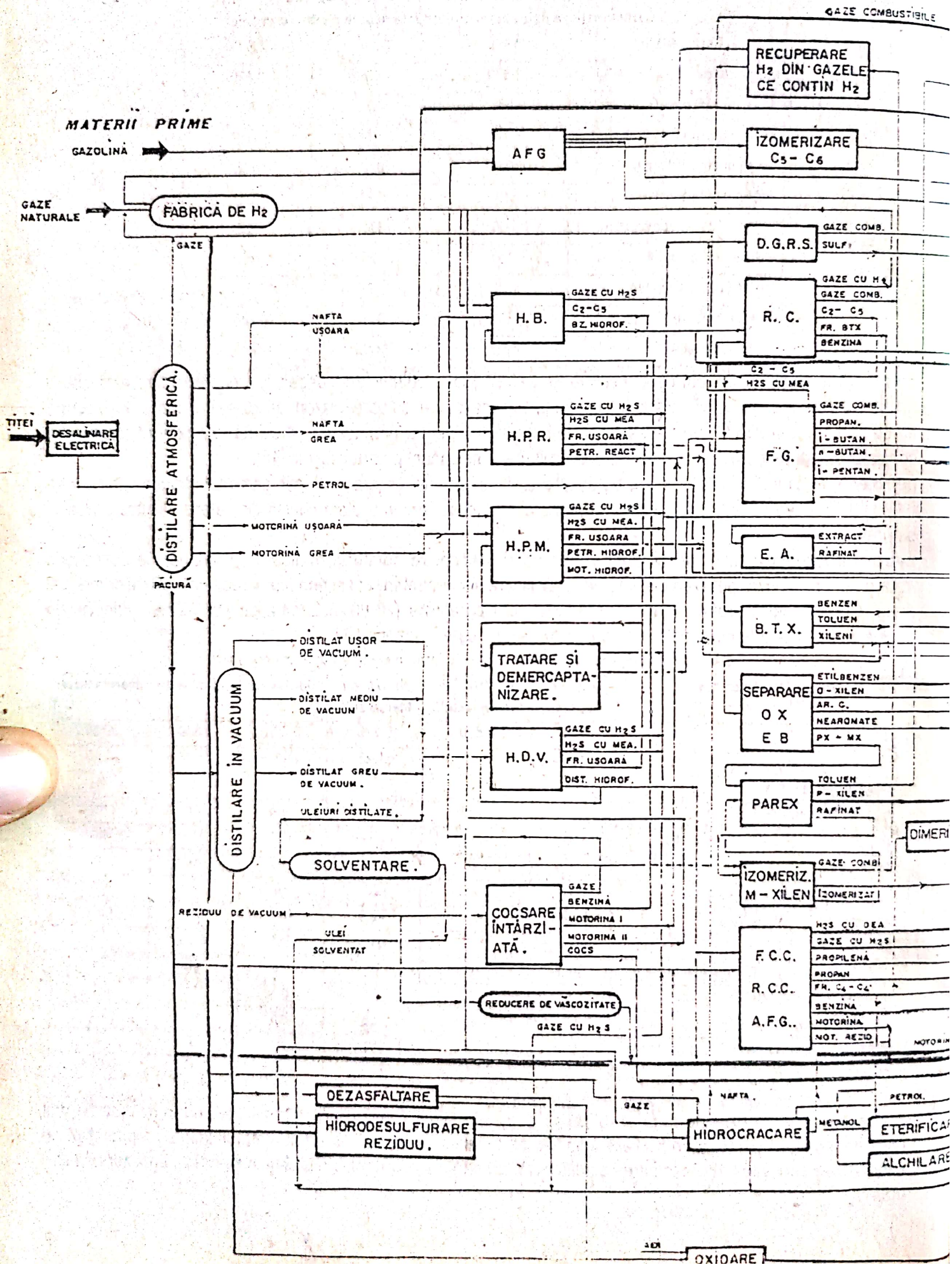
Parametrii de calitate	unități de măsură	din DA, din țițeiuri nesulf.	din DA, din țițeiuri sulf.	hidrofinate	hidrotratate	dearomatizat
densitatea la 20 °C,	g/cm³	0,800	0,775	0,775	0,840	0,785
vâscozitatea la 20 °C	mm²/s	≥ 1,5	≥1,25	≥1,25	≥4,5	≥1,45
vâscozitatea la -40 °C	mm²/s	16	8	16	60	16
inițial de fierbere	°C	≤150	≤150	≤135	≤195	≤165
98 % distilă la temp. nu mai mare de	°C	280	250	280	315	280
temp. de cristalizare, nu mai mult de	°C	- 60	- 60	- 55	- 60	- 55
t_{af}, în creuzet închis, nu mai puțin de	°C	30	28	28	–	40
putere calorifică inferioară	MJ/kg	42,9	42,9	43,1	43,1	43,1
sulf, nu mai mult de	%	0,1	0,25	0,1	0,05	0,1
înălțimea flăcării fără fum, nu mai puțin de	mm	16	25	25	20	24
cifră acidă, nu mai mult de	–	0,7	0,7	0,7	0,5	0,5
cifră de iod, nu mai mult de	–	2	3,5	0,5	1,0	0,5
stabilitate la termooxidare *, nu mai mult de	mg	18	10	6	6	6
cenușă, nu mai mult de	%	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003

* masă de precipitat la 100 cm³, de combustibil la 150 °C

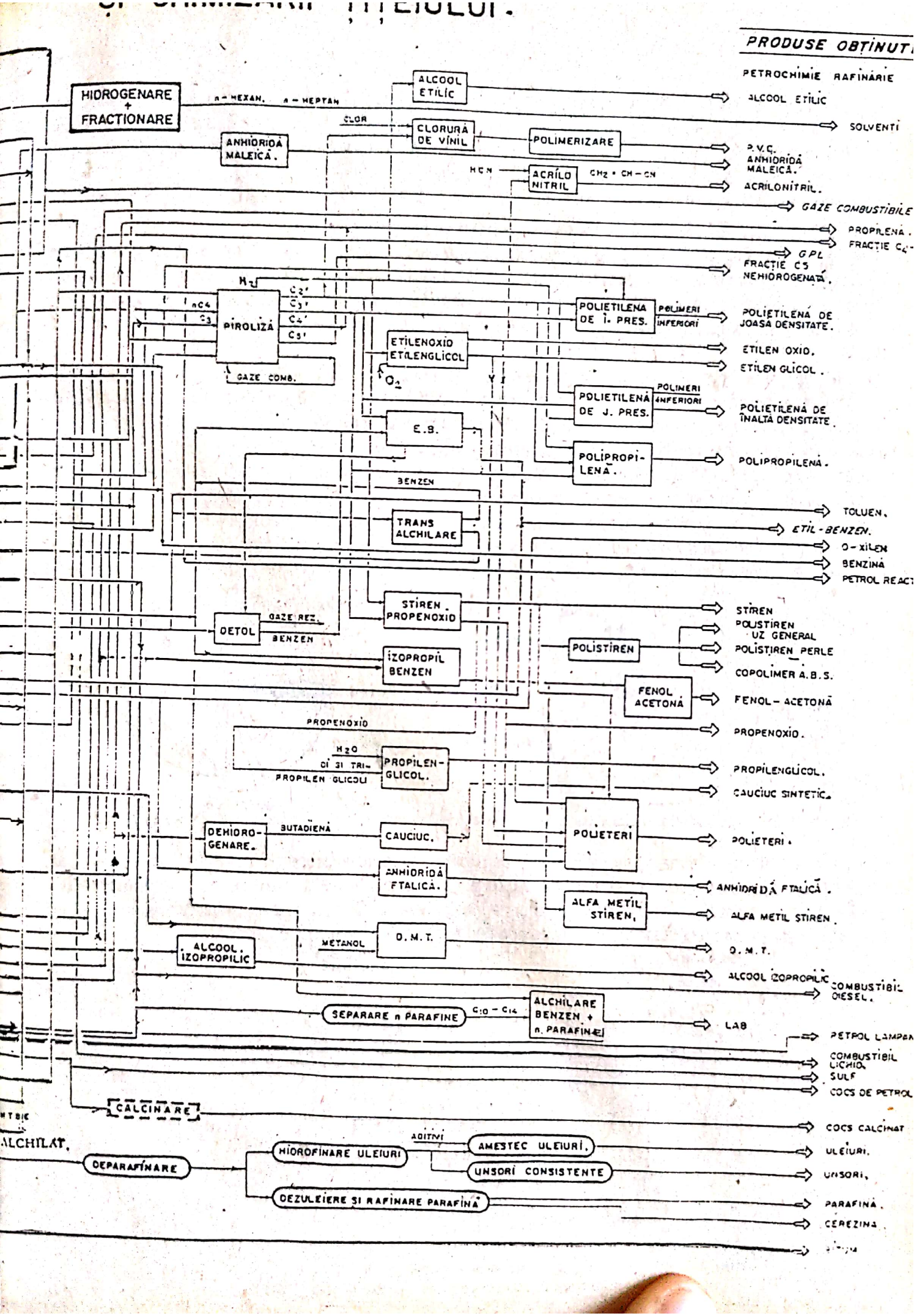
Conținutul de V, Co, Mo nu trebuie să depășească 10^{-5} % gr. Conductibilitatea electrică nu trebuie să fie mai mică de 0,6 kC/m pentru a se prevenii acumularea de electricitate statică. Pentru îmbunătățirea proprietăților de exploatare petrolurile turboreactoare se aditivează (cu aditivi antioxidanți, antistatici, antigheață, antiuzură, biocizi etc.).

Scanned with OKEN Scanner

FIG. 1 SCHEMA GENERALĂ DE FLUX A PRELUCRĂRII



Scanned with OKEN Scanner


PRODUSE OBȚINUTE
PETROCHIMIE RAFINARIE
HIDROGENARE + FRACTIONARE
n-HEXAN, n-HEPTAN
ALCOOL ETILIC
ALCOOL ETILIC
SOLVENȚI
CLOR
CLORURĂ DE VINIL
POLIMERIZARE
P.V.C.
ANHIDRIDĂ MALEICĂ
ANHIDRIDĂ MALEICĂ
HCN
ACRILO NITRIL
CH2 = CH - CN
ACRILONITRIL
GAZE COMBUSTIBILE
PROPILENĂ
FRACȚIE C4
GPL
FRACȚIE C5 NEHIDROGENATĂ
H2
PIROLIZĂ
nC4
C3
C2'
C3'
C4'
C5'
GAZE COMB.
POLIETILENĂ DE J. PRES.
POLIMERI INFERIORI
POLIETILENĂ DE JOASĂ DENSITATE
ETILENOXID ETILENGLICOL
O2
ETILEN OXID
ETILEN GLICOL
POLIETILENĂ DE J. PRES.
POLIMERI INFERIORI
POLIETILENĂ DE ÎNALTĂ DENSITATE
E.B.
POLIPROPILENĂ
POLIPROPILENĂ
BENZEN
TOLUEN
TRANS ALCHILARE
ETIL-BENZEN
O-XILEN
BENZINĂ
PETROL REACT
STIREN PROPENOXID
STIREN
POLISTIREN UZ GENERAL
POLISTIREN PERLE
COPOLIMER A.B.S.
POLISTIREN
OETOL
GAZE REZ.
BENZEN
IZOPROPIL BENZEN
FENOL ACETONĂ
FENOL - ACETONĂ
PROPENOXID
PROPENOXID
H2O
DI SI TRI-PROPILEN GLICOLI
PROPILEN-GLICOL
PROPILENGLICOL
CAUCIUC SINTETIC
DEHIDRO-GENARE
BUTADIENĂ
CAUCIUC
POLIETERI
POLIETERI
ANHIDRIDĂ FTALICĂ
ANHIDRIDĂ FTALICĂ
ALFA METIL STIREN
ALFA METIL STIREN
METANOL
D.M.T.
D.M.T.
ALCOOL IZOPROPILIC
ALCOOL IZOPROPILIC
COMBUSTIBIL DIESEL
SEPARARE n PARAFINE
C10 - C14
ALCHILARE BENZEN + n. PARAFINE
LAB
PETROL LAMPANT
COMBUSTIBIL LICHID
SULF
COCS DE PETROL
CALCINARE
COCS CALCINAT
ALCHILAT
DEPARAFINARE
HIDROFINARE ULEIURI
ADITIVI
AMESTEC ULEIURI
ULEIURI
UNSORI CONSISTENTE
UNSORI
DEZULEIERE ȘI RAFINARE PARAFINĂ
PARAFINĂ
CEREZINĂ

pH, logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen dintr-o soluție. definit prin următoarea relație *p*H = -lgc(H^+) mol/l. *p*H-ul are valori cuprinse între 0 și 14. Valoarea 7 corespunde unui mediu cu caracter neutru, valorile mai mici de 7 atestă caracterul acid al unei soluții, iar valorile mai mari de 7 caracterul bazic. Apa pură are la 25 °C kW 10^{-14} mol^2/l^2 și c(H^+) = 10^{-7} mol/l, prin urmare *p*H = 7

piatră de var, $CaCO_3$, carbonat de calciu, anion CO_3^{2-} , t_{top} 1327°C (sub presiune de CO_2), C^0_p 83.5 J/(mol K), ΔH°_f - 1206,6 kJ/mol, S^0_{298} 91,7 J/(mol. K), sol în apă 0,0015 g în 100 g la 25°C.

pile de combustie, dispozitive care generează curent electric prin oxidarea hidrocarburilor sau a altor combustibili. Combustibilul este oxidat la anod și oxidantul este redus la catod. Au fost construite pile de combustie cu hidrocarburi gazoase cu funcționare la temperatura obișnuită, cu catalizatori platină–iridiu-paladiu cu electroliți acid fosforic, acid sulfuric, hidroxid de potasu, care furnizează în medie 40-50 mA/cm^2 la 0.4-0.5 V [119].

piramida siguranței, formată din activitățile care determină funcționarea în condiții de siguranță a instalațiilor din industria de prelucrare a hidrocarburilor. Baza acestei piramide o constituie calitatea proiectului și calitatea execuției obiectivului. În centrul acestei piramide se situează calitatea operării și a întreținerii, iar în vârful acestei piramide, conducerea activității și activitatea de prevenire (tehnică și umană)[82].

piroliză, proces distructiv de conversie a hidrocarburilor și fracțiilor petroliere, la temperaturi ridicate (peste 650°C) având ca scop producerea de olefine (în principal etilenă). În procesele de piroliză în afara reacțiilor de cracare mai au loc reacții de izomerizare, condensare etc. Se supun pirolizării hidrocarburi ușoare saturate (etan, propan, butan), fracții petroliere distilate (nafta, petrol, motorine) cât și distilate grele. În fig. 193 se prezintă ponderea diferitelor materii prime supuse la piroliză, în Europa de Vest și respectiv în Statele Unite ale Americii.

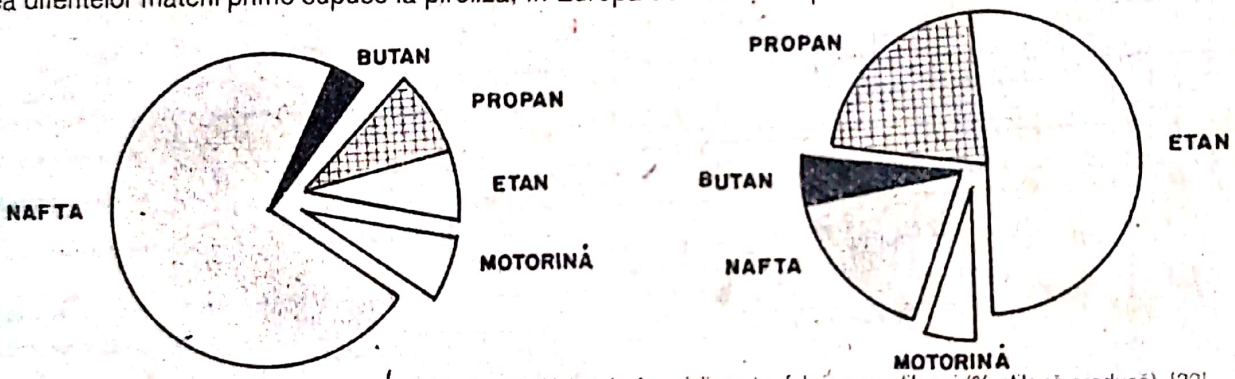


Fig. 193. Materii prime folosite în Europa de vest și în Statele Unite ale Americii pentru fabricarea etilenei (% etilenă produsă). [22].

În fig.194 se prezintă schema de flux a instalației de pirolizare a etanului (proces KTI/TLP)[91]; etanul proaspăt și etanul recirculat este cracat într-o serie de cuptoare. Căldura din fluxul de gaze pirolizate este recuperată într-un cazan recuperator, în care se produce abur de înaltă presiune. Gazul cracat este răcit în continuare într-o coloană în care se introduce quench, (injecție de apă pentru călirea efluentului).

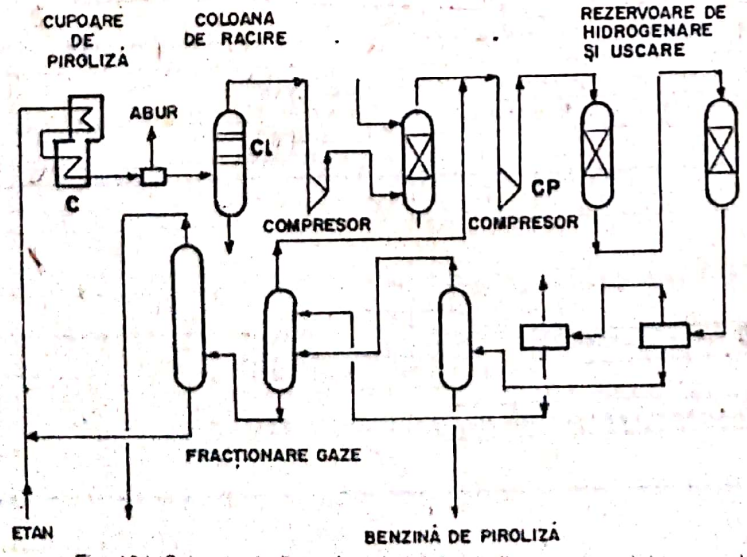


Fig. 194. Schema de flux a instalației de pirolizare a etanului (proces KTI/TLP)[91]

În continuare gazul cracat este comprimat la 30-35 bar cu un compresor centrifugal. Gazul comprimat este dirijat la secția de hidrogenare a acetilenelor, într-un reactor cu catalizator de paladiu în strat fix la temperaturi moderate. În continuare efluentul este uscat - pe site moleculare și supus fracționării.

În cazul procesului de piroliză sub licență ABB: Lummus Crest, Inc. pot fi pirolizate materii prime începând cu etanul până la distilate de vid. Temperatura la ieșire din cuptor 760-870°C. În tabelul 194 sunt date propretățile diferitelor materii prime supuse pirolizei, necesarul de materie primă pentru producerea a 100 tone de etilenă și randamentele de produse obținute prin piroliză, iar în tabelul 195 randamentele tipice ce se obțin din diferite materii prime. În figura 195 este dată schema de flux a instalației de piroliză sub licența ABB-Lummus Crest.

Tabelul 194. **Randamentele obținute prin piroliza diferitelor materii prime**

Specificație	Diverse benzine				Petrol	Diverse motorine de dilatare atmosferică		
	rafinat ușor	benzină ușoară	benzină severitate 1	benzină severitate 2		ușoară	hidrotratată	grea
Produse, % masă (recircularea la extincție a etanului)								
gaze bogate în H_2	1,36	1,44	1,29	1,21	1,09	1,01	1,04	0,85
gaze bogate în CH_4	16,33	17,21	15,13	13,25	12,07	10,05	11,22	10,34
etilenă	32,52	36,57	33,71	30,76	28,49	23,71	25,57	23,80
propilenă (de 91% mol)	16,09	16,79	15,91	17,16	15,79	13,19	14,13	15,50
butadienă	4,87	4,82	4,97	4,96	4,46	5,17	5,35	3,48
butene	5,72	4,57	4,17	5,61	4,21	4,57	4,81	2,92
butani	0,27	0,12	0,24	0,52	0,12	0,05	0,05	0,01
fracție C_5	3,52	3,87	2,37	3,12	2,01	3,21	2,91	1,87
C_7-C_8 nearomatice	3,80	2,02	2,05	4,90	1,55	2,73	2,60	1,04
benzen	6,12	5,62	6,01	4,31	6,21	5,51	8,41	5,23
toluen	2,35	1,65	4,60	4,30	2,90	4,00	5,50	3,80
aromatice C_8	1,80	0,72	1,65	2,90	1,20	1,40	3,40	1,47
stiren	0,95	0,65	0,85	0,60	0,70	0,80	1,00	0,67
C_9-204 °C	0,90	0,65	3,10	3,50	3,10	3,60	4,00	2,38
204 °C +	3,40	3,30	3,95	2,90	16,10	21,00	9,91	26,64
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
debit necesar pentru a obține 100 t etilena, t	307	274	297	325	351	422	391	422
Materii prime, proprietăți								
densitatea	0,67	0,68	–	–	0,78	0,854	0,854	0,890
domeniu de fierbere, °C	65-145	37-168	37-170	95-182	185-250	185-367		302-405
factor de caracterizare	–	–	12,3	–	–	11,7		
parafine %	80,2	80	–	69,1	–	–	–	–
naftene, %	15,3	15	–	21,1	–	–	–	–
aromatice, %	4,5	5	–	9,8	–	–	–	–

Tabelul 195 **Randamente obținute în procesele sub licența ABB-Lummus Crest [53].**

Obținut	Materii prime:							
	GPL și nafta				distilate grele de vid și motorine hidrocracate			
	etan	propan	n-butan	nafta	1	2	3	4
% gr. etilenă	84,0	45,0	44,0	34,4	28,7	25,9	22,0	30,2
% gr. propilenă	1,4	14,0	17,3	14,4	14,8	13,6	12,1	13,3
% gr. butadiena	1,4	2,0	3,0	4,9	4,8	4,9	5,0	5,1
% gr. aromatice	0,4	3,5	3,4	3,0	19,6	13,3	8,5	13,2

Scanned with OKEN Scanner

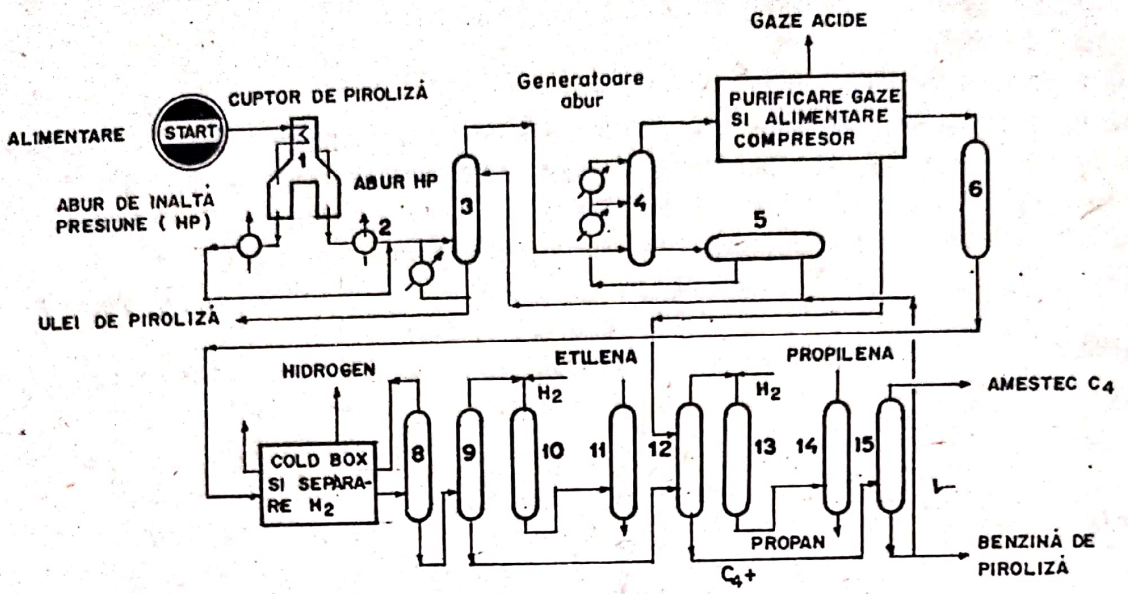


Fig. 195. Schema de flux a instalației de piroliză pentru producerea etilenei grad polimerizare (99,95% vol.)

Legendă: 1 - Cuptor; 2 Generator abur; 3. Coloană de fracționare 4 - Coloană de răcire a gazelor, cu apă; 5 - compresor multietajat (35 bar); 6 - uscător -răcitor; 7 - cold box (cutie de răcire, cu răcitoare înseriate), 8 - coloană de demetanizare; 9 - coloană de deetanare; 10 - reactor de hidrogenare a acetilenelor; 11-col. separare etan etilenă; 12-depropanizator, 13 - Reactor hidrogenare-metil acetilene și propadiene (L.B. Pining process). 14. Coloană de fracționare pentru producere de propilenă grad polimerizare 15. Coloană de debutanizare.

Investițiile aferente instalațiilor de piroliză, raportate la tona de etilenă produsă, cresc cu creșterea domeniului de fierbere al materiei prime. Tendința nouă este de a construi instalații care să se preteze la prelucrarea simultană sau succesivă a mai multor materii prime, în funcție de posibilitățile de procurare ale acestora. În tabelul 196 se dă valoarea orientativă relativă a investiției pentru instalații de piroliză în funcție de materia primă supusă prelucrării:

Tabelul 196. **Valoarea relativă a investiției pentru instalații de piroliză, în funcție de materia primă supusă prelucrării**

Materia primă	Costul relativ aal investiției	
	Lummus	Stone-Webster
etan	1,00	1,00
propan	1,14	1,15
benzină	1,24	1,36
motorină ușoară	1,34	1,51
propan și benzină	–	1,43
benzină și motorină	1,40	1,57

Consumuri de energie în cazul tehnologiei Lummus: 13816 kJ/kg de etilenă produsă prin cracarea etanului până la 23027 kJ/kg de etilenă produsă din distilat de vacuum. Puterea compresorului: 0,6-0,7 kw/kg de etilenă produs [53].

Pirotol, proces termic de dezalchilare a alchil aromatelor (toluen, xileni) la benzen. În fig.196 se prezintă schema de flux a procesului pirotol. Materia primă este fracționată în coloana CL1 și CL2, după care fracția de alchil aromatice C_7-C_9 (A.A. C_7 . C_9), întâlnește fluxul de hidrogen și intră în reactorul de hidrofinare R.1, în continuare trece prin cuptorul C . 1 și intră în reactorul de hidrodezalchilare R.2. Efluentul este răcit, în separatorul S.1 se separă hidrogenul care se recirculă iar produsul lichid este supus stabilizării și tratării cu pământ.

Scanned with OKEN Scanner

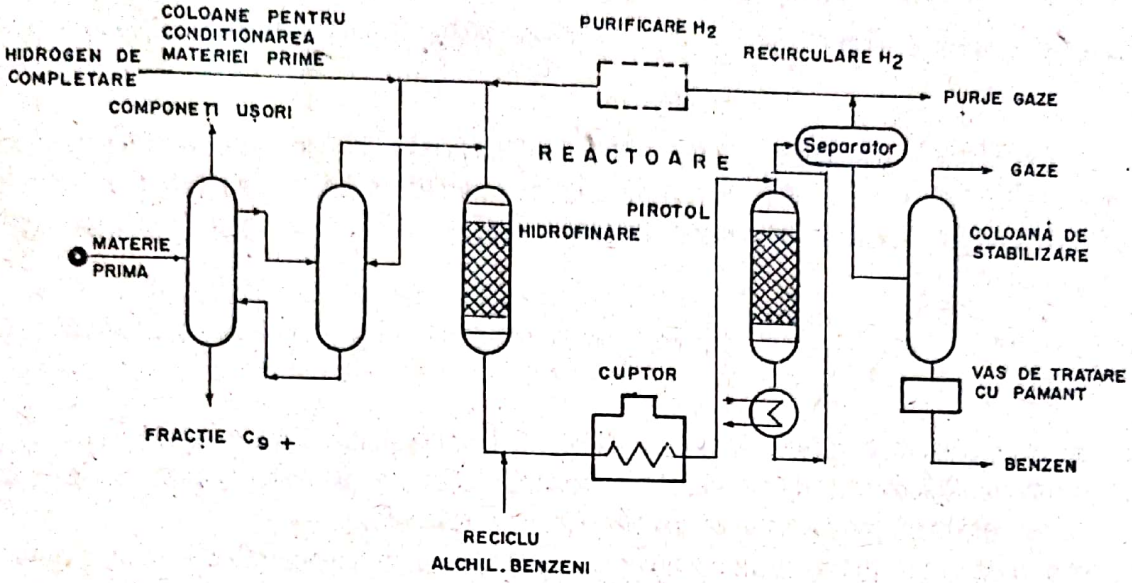


Fig. 196. Schema de flux a procesului Pirotol

plastifianți, substanțe care asigură elasticitate, și plasticitate compușilor macromoleculari. .Introducerea plastifianților modifică proprietățile fizico-chimice ale polimerilor. În tabelul 197 sunt date principalele proprietăți ale unor plastifianți.

Tabelul 197. **Proprietățile principalilor plastifianți**

Plastifiant	densitatea la 26 °C g/cm³	vâscozitatea la 20 °C MPa·s	temperaturi °C	
			de inflamare	de topire
Eteri ai acizilor aromatici și ai alcoolilor alifatici				
dimetil ftalat $C_6H_4(COOCH_3)_2$	1,190	16,3	146	0 - 2
dietil ftalat $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	1,118 *	10.06 *	125	- 3
dibutil ftalat $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	1.042 - 1,049	19 - 23	175	- 40
dioctil ftalat $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	0,988 *	77 -82	206	- 46
dinonil ftalat $C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$	0.980	113 - 123		(-28) - (-35)
diizodecil ftalat	0,945	113 - 123	232	- 6
didodecil ftalat	0.950	297	226	- 35
trioctiltrimetilat	0,987	286	260	- 46
Eteri ai acizilor alifatici și ai alcoolilor alifatici				
diizooctil adipinat	0,922	13 -15 **	188	- 40
dioctil sebacinat	0,912	18 -24	215	- 40
Eteri ai acidului fosforic				
tricrezilfosfat	1,165	110 - 120	276	- 36
trifenilfosfat	1,201	8,6	223	49 - 51
trifosfat(2etilhexil)	0,926 *	13,8	210	- 90
Polieteri				
dibutil-eter polipropilen glicol adipinat	1,07 - 1,1	300 - 600	200	- 45
dibutil-eter polidietilen glicol adipinat sebacinat	1,08 - 1,1	450 -600	200	–

* - la 20 °C, ** - la 25 °C

Scanned with OKEN Scanner

Platformare, proces de reformare catalitică cu catalizatori cu conținut de platină, pentru conversia benzinelor de distilație atmosferică în benzie cu cifre octanice ridicate (COR100), sub licența UOP (v. reformare catalitică).

poliacetat de vinil, $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OCO-CH_3}{\underset{|}{CH}}- \right]_n$ polimer sintetic rezultat prin polimerizarea acetatului de vinil în prezența catalizatorilor peroxidici. M 10000 - 100000. Substanță solidă, incoloră, netoxică, termoplastică (interval de înmuiere 50-100 °C). Solubil în alcool, benzen, derivați halogenați, cetone,acid acetic etc. Insolubil în apă. uleiuri, grăsimi. Este folosit în prepararea de lacuri, adezivi, aprete textile și la fabricarea tălpii artificiale. *Sin. acetat de polivinil.*

poliacrilonitril, $\left(-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}- \right)_n$ polimer sintetic rezultat din polimerizarea acrilonitrilului în prezența persulfatului de potasiu ca inițiator. M 40000 - 70000. Substanță solidă, incoloră, se topește la 80 °C, iar la 200°C se descompune. Solubil în carbonat de etil, carbonat de etilenă și dimetilformamidă. Se folosește la fabricarea fibrelor sintetice prin procedeul filării din soluție. *(Sin. nitril poliacrilic).*

poliamide, produși macromoleculari obținuți prin policondensarea aminoacizilor între ei, a amidelor ciclice între ele, a acizilor dicarboxilici cu diamine sau prin polimerizarea lactamelor aminoacizilor. M 12000-22000. t. 170-270 °C. Sunt caracterizate, prin prezența în macromoleculă a grupărilor peptidice, —CO–NH— , repetate la distanțe constante. Sunt substanțe solide, incolore, stabile, cu rezistență mecanică bună, hidrofobe, solubile în puțini solvenți. Sunt folosite ca mase de prelucrare, sub denumirea de igamide sau la fabricarea fibrelor sintetice prin filare din topituri.

polibutadienă, $\left(-CH_2-CH=CH-CH_2- \right)_n$ polimer sintetic rezultat din polimerizarea butadienei în prezența sodiului metalic sau a peroxizilor organici. M 80000-450000. Este solubilă în benzen, derivați halogenați, stabilă față de agenți chimici. Polibutadiena are proprietăți elastice și face parte din grupa elastomerilor. Este folosită în tehnică sub formă de cauciuc sintetic.

policaprolactamă, $\left[-CO(-CH_2-)_5-NH- \right]_n$ polimer sintetic rezultat din polimerizarea la cald, în prezența apei, a caprolactamei. M 18000-24000 t, 215°C. Substanță solidă, incoloră, solubilă în dimetilformamidă. Face parte din grupa poliamidelor. Este folosită la fabricarea fibrelor sintetice prin filare din topitură.

policloropren, $\left(-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2- \right)_n$ polimer sintetic obținut prin polimerizarea cloroprenului în prezența peroxizilor organici sau a compușilor diazoici. După condițiile de lucru, se obțin polimeri α-policloropren, moale, plastic solubil în benzen, când polimerizarea s-a realizat la temperatura camerei, μ-policloropren, elastic, insolubil, obținut la temperatură ridicată, și ω-policloropren, rigid, insolubil, obținut în cazul polimerizării în prezența sărurilor metalice. M 100000-350000. Are proprietăți elastice. Face parte din grupa elastomerilor. Este folosit în tehnică sub formă de cauciuc sintetic.

policlorură de vinil, $\left(-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}- \right)_n$ polimer sintetic obținut prin polimerizarea clorurii de vinil în prezența peroxizilor organici. M 18000-30000 t, 95°C, se descompune la 130-150 °C. Substanță solubilă în cetone, derivați halogenați, esteri etc. Stabilă față de acizi și baze până la 40-50°C. Se folosește la producerea materialelor plastice sub formă de plăci, la acoperiri, la izolarea cablurilor electrice, la fabricarea tuburilor și a diferitelor detalii ale multor aparate electrotehnice, a jucăriiilor și limitat, la producerea fibrelor sintetice. (sin. *clorură de polivinil*).

policlorură de viniliden, $\left(-CH_2-CCl_2- \right)_n$ polimer sintetic obținut prin polimerizarea clorurii de viniliden în prezența peroxizilor organici. M 18000-20000, punct de înmuiere 185-200°C. Substanță solidă, rigidă, stabilă la agenți chimici, insolubilă în apă sau solvenți organici. Folosită la fabricarea tuburilor sau a unor piese compacte și la producerea fibrelor sintetice. (sin. *clorură de poliviniliden).*

Scanned with OKEN Scanner

policondensare v. reacție de policondensare.

poliesteri, grup de produși macromoleculari obținuți prin policondensarea acizilor dicarboxilici cu alcooli dihidroxilici. M 20000-60000. Sunt caracterizați prin prezența în lanțul macromoleculelor a grupărilor esterice. –CO–O–, repetate la distanțe constante. Sunt substanțe solide, incolore, stabile, cu rezistență mecanică, chimică și termică bună, punct de înmuiere 45-345 °C. Sunt folosiți în combinație cu fibre de sticlă pentru obținerea materialelor plastice armate și la fabricarea fibrelor sintetice foarte rezistente. Când funcționalitatea acidului carboxilic sau alcoolului este mai mare decât doi se obțin rășini poliesterice de tip alchidali sau gliptali.

polietilenă, (sin. *polietenă*), $(CH_2 - CH_2)_n$ .Există trei procedee industriale de producere a polietilenei: *la presiune înaltă* (1200 - 1500 bar), la temperaturi de 100-300 °C, în prezență de inițiatori de polimerizare : oxigen sau peroxizi organici; *la presiune joasă* (0-7 bar și temperatură de 56-70 °C), în prezența catalizatorilor metalo-organici (trietilaluminiu, tetraclorură de titan sau alți compuși ai metalelor grele); *la presiune medie* (30-40 bar și 120-150 °C).

În figura 197 este dată schema de flux a instalației de producere a polietilenei de presiune înaltă și joasă densitate sub licență Exxon Chemical Co.

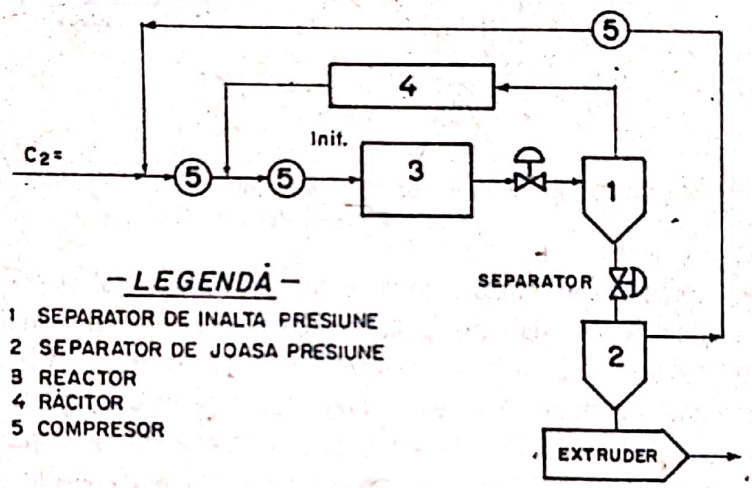


Fig.197. Schema de flux a instalației de fabricare a polietilenei de joasă densitate (Licență Exxon Chemical Co.)

Etilena este comprimată la 300 bar cu 1-ul compresor, după care împreună cu gazele recirculate etilena se comprimă la 3000 bar în reactorul tubular (care lucrează în condiții normale la sub 2000 bar). Gazele care nu au reacționat, sunt separate în separatoarele de înaltă și joasă presiune, și recirculate în alimentare. Polimerul în fază lichidă, din separatorul de joasă presiune este introdus în extruder după care granulele de polietilenă sunt ambalate sau trimise în silozurile de depozitare. Polietilena are densități cuprinse între 0,912 până la 0,934. Consumurile specifice pe tona de polimer granule sunt: Etilenă 1,01 tone, energie electrică 850 kWh, abur 0,5 tone, azot 5 Nm^3. Prin procedeul Union Carbide Corp. se produce polietilenă de înaltă densitate. În fig. 198 se prezintă schema de flux a instalației UNIPOL sub licența Union Carbide.

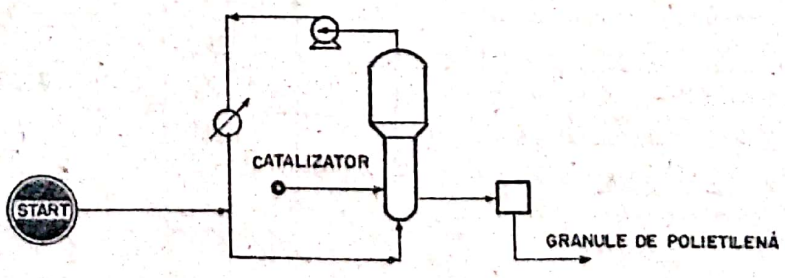


Fig. 198. Schema de flux a instalației de producere a polietilenei la presiune joasă, de înaltă densitate (Licență Union Carbide).

Etilena în fază gazoasă, comonomerul și catalizatorul alimentează reactorul "R" care lucrează în strat fluidizat la o presiune de 20 bar și la aproximativ 100°C. Un compresor centrifugal într-o singură treaptă recirculă gazele de reacție. Gazele recirculate sunt răcite într-un schimbător de căldură. În mod intermitent granulele de polietilenă

Scanned with OKEN Scanner

sunt scoase în vasul de separare (V) în care se separă gazele nereacționate de polietilenă. Gazele sunt comprimate și recirculate în alimentarea reactorului. Hidrocarburile care mai rămân în produs sunt îndepărtate prin purjare cu azot. Densitatea polimerului este cuprinsă între 0,915 până la 0,97 g/cm^3.
Consumurile pe tona de polietilenă granule sunt [53]: catalizator (metale tranziționale) 0,002-0,004 kg; energie electrică 330 kWh; azot 50 Nm^3 [53]. Schema procedeului Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. de producere a politilenei de înaltă densitate și a polietilenei de medie densitate este dată în fig. 199.

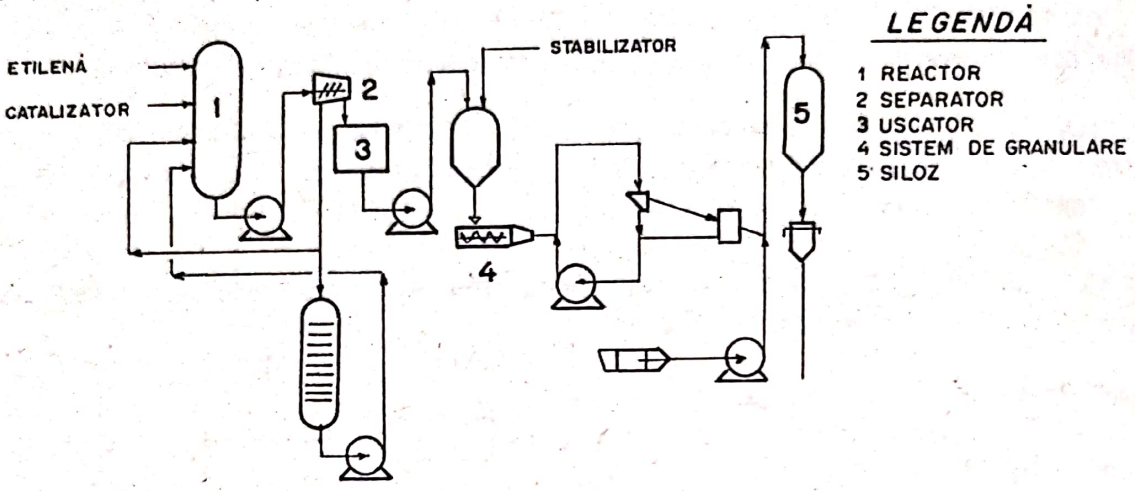


Fig. 199. Schema de flux a instalației de producere a polietilenei de înaltă densitate și de densitate medie (Licență Mitsui Petrochemical Ind.).

Etilena, hidrogenul, comonomerul și catalizatorul se introduc în reactorul de polimerizare (1) și reacția are loc în suspensie. Suspensia din reactor este pompată în separator (2) și turta umedă este uscată și transformată în pudră în sistemul de uscare (3). Circa 90% din solventul separat se recirculă la reactor fără nici-un alt tratament. Polimerul pudră este granulat cu adaosul de aditiv necesar în sistemul de granulare (4) după care se dirijează la silozul de polietilenă (5). Polietilena obținută are densități cuprinse între 0,93 și 0,970. Consumuriule specifice pe tona de polietilenă granulată sunt: Etilenă și comonomer 1,02 t; energie electrică 305 kWh, abur 340 kg, apă de răcire 190 tone, azot 30 Nm^3. În tabelul 198 sunt date caracteristicile tipice ale diferitelor tipuri de polietilene.

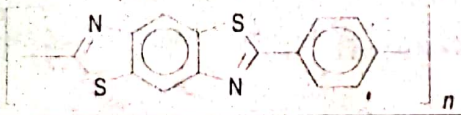
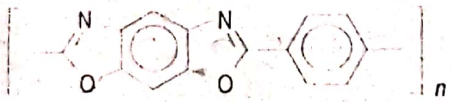
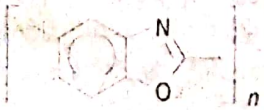
Tabelul 198. **Caracteristicile tipice ale unor polietilenea [63]**

Caracteristici	U.M.	Tipul polietilenei		
		presiune înaltă	presiune joasă	presiune medie
Masă molară $\cdot 10^3$		18-35	70-800	70-500
Densitate	g/cm^3	0,57-0,93	0,94-0,96	0,96-0,97
Temp. de înmuiere	°C	105-110	120-130	128-130
Rezistență la întindere	kg/cm^2	120-160	220-280	270-340
Grad de cristalinitate	%	55-70	80-90	85-90
Alungirea relativă la rupere	%	150-600	200-900	100-700
Conductibilitate termică	J/s·cm·K	0,00293	0,00418	0,00418
Coeficient de dilatare volumară de la 0 la 50 °C		0,00067	0,0004 (20 °C)	0,0003
Apă absorbită timp de 30 zile la 20 °C	%	0,04	0,03-0,04	0,005
Căldură specifică la 25 °C	J/g·K	2,09-2,85	2,09-2,85	2,09-2,85

poliizopren, v. cauciuc natural.
polimer, compus macromolecular obținut în reacția de polimerizare prin înlănțuirea unui număr "n" variabil de molecule de monomer. După valoarea lui *n*, numit grad de polimerizare, se deosebesc polimeri inferiori cu *n* = 2-10, dimeri, trimeri etc.; oligomeri cu n = 10-30 și polimeri înalți, sau simplu polimeri cu n peste 50, de ordinul

sutelor sau miilor. Polimerii au aceeași compoziție procentuală cu a monomerilor din care provin, deosebindu-se de aceștia prin masa molară (mii până la sute de mii) și prin proprietățile fizico-mecanice generale. Polimerii pot fi clasificați după natura monomerilor din care provin, în polimeri de tip hidrocarbură (polietenă, poliizopren); de tip halogenură (policlorură de vinil); alcool (polivinil alcool); acid (poliacrilat); nitril (poliacrilonitril) etc. sau după structura lor sterică (configurația atomilor de carbon), în polimeri atactici, izotactici sau sindiotactici. Polimerii sunt substanțe solide, cu puncte de înmuiere de la 70 până la 180°C, solubile în diferiți dizolvanți, termoplastice, putând fi prelucrate prin presare, turnare, suflare, extrudere etc. Majoritatea au proprietăți dielectrice ridicate. Sunt folosiți la fabricarea materialelor plastice și a fibrelor sintetice. Filmele și fibrele obținute din diferiți polimeri au proprietăți fizico-mecanice comparabile sau chiar superioare față de materialele tradiționale folosite în industrie așa cum se poate constata din tabelul 199.

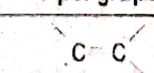
Tabelul 199. **Proprietăți fizico-mecanice ale unor fire și filme din polimeri, comparativ cu ale metalelor și a altor materiale tradiționale.** [48]

Materialul	Rezistență la rupere	
	comparativ cu aliajul de aluminiu	raportat la unitatea de masă (comparativ cu u.m. a aliajului de aluminiu)
aliaj de aluminiu	(1,0)	(1,0)
otel	5	1,7
POLI-n		
fenilentereftalamidă	5,4	10
polietilenă	5,8	15
fire ceramice	sunt rigide	rezistente la întindere
grafit	(1,00) 0,66	(1,00) 2,25
POLI (parafenilentereftalamidă) 	1,43	3,00
POLI (parafenilenbenzolbistriazol) 	2,07	3,00
POLI (parafenilenbenzobisoxazol) 	0,71	3,25

polimer atactic, polimer cu structură spațială neregulată, în ale căror lanțuri macromoleculare succesiunea unităților structurale elementare nu respectă nici o ordine.

polimerizare, reacție de adiție a unui număr mare de molecule de monomeri cu formarea unei macromolecule: $nM \rightarrow M_n$, în care n-gradul de polimerizare și M-molecula monomerului și M_n-macromolecula. Reacția de polimerizare este declanșată de un inițiator. În tabelul 200 sunt date unele grupe de atomi capabile să participe la polimerizare[63].

Tabelul 200. **Unele grupe de atomi capabile să participe la polimerizare.**

Tipul grupei	Denumirea grupei	Exemple de compuși de polimerizare
	dublă legătură carbon-carbon	CH_2 CHX
	diene	diolefine (divinil)

Scanned with OKEN Scanner

Tipul grupei	Denumirea grupei	Exemple de compuși de polimerizare
C=C–C	alene	derivați ai alenei
C≡C	triplă legătură carbon-carbon	derivați ai acetilenei
C=O	carbonilică	aldehide și cetone
C–C O	oxidică	derivați ai oxidului de etilenă

polimerizarea butan-butenelor, prin polimerizarea butan-butenelor se pot obține polimeri ușori și polimeri grei. Polimerii ușori, izooctenele, prin hidrogenare catalitică conduc la obținerea de benzine superioare. În figura 200 este dată schema de principiu a instalației de polimerizare a fracției butan-butene, sub licență U.O.P.

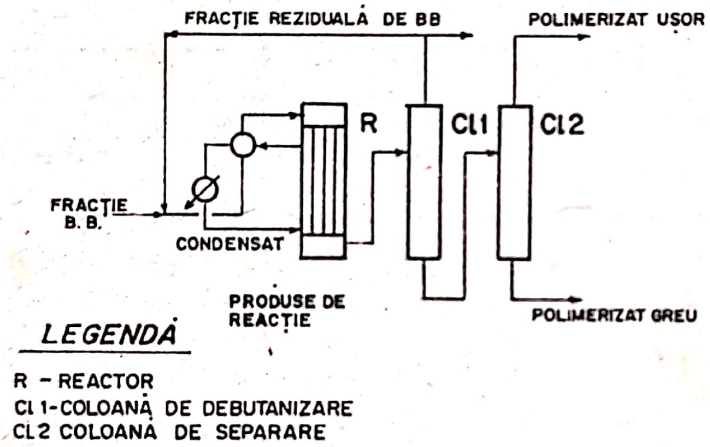


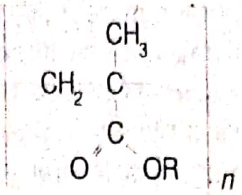
Figura 200. Schema de principiu a instalației de polimerizare a fracției butan-butene

polimer izotactic, polimer cu structură spațială regulată, în ale cărui lanțuri macromoleculare, succesiunea unităților structurale elementare respectă aceeași ordine. Structura izotactică este realizată prin polimerizare în prezența catalizatorilor stereospecfici de tip Ziegler sau Ziegler-Natta (derivați alchil-aluminici și tetraclorură de titan). Polimerii izotactici sunt duri, cistalini, puțin solubili, greu fuzibili, slab termoplastici, au însă proprietăți mecanice superioare. Unul din polimerii izotactici este polistirenul (v. pollistiren).

polimer sindiotactic, polimer cu structură spațială regulată, în ale cărui lanțuri macromoleculare succesiunea unităților structurale elementare se repetă constant de-a lungul lanțului în poziție alternantă. Structura sindiotactică rezultă prin folosirea, la polimerizarea monomerului, a catalizatorilor stereospecifici de tip Ziegler sau de tip Ziegler -Natta). Polipropilena sindiotactică se obține prin cataliză omogenă cu catalizator VCl_4 cu Anisol (CH_3–O–C_6H_5). Polimerii sindiotactici au proprietăți fizico-mecanice optime.

polimetacrilat de metil, $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}- \right]_n$, polimer sintetic obținut prin polimerizarea metacrilatului de metil în prezența peroxizilor organici. M 50000 - 20000. Substanță solidă cu punct de înmuiere 70-95 °C, incoloră, perfect transparentă, solubilă în acetonă, derivați halogenați, esteri. Domeniul principal de utilizare este producția de sticlă organică (Plexiglas, Striplex); se mai folosește, sub denumirea de rășină acrilică, la fabricarea lacurilor, la finisarea țesăturilor și în dentistică.

Scanned with OKEN Scanner

polimetilacrilați, polimeri cu lanț carbonic cu formula generală  , în care: R - radical alifatic ciclic sau heterociclic. În tabelul 201 sunt date proprietățile unor polialchilmetacrilați, obținuți prin polimerizarea în bloc.

Tabelul 201. **Proprietățile unor polialchil metacrilați**

Proprietatea	Radicalul R în polimetilacrilați :					
	U.M.	CH_3-	CH_3-CH_2-	$CH_3(CH_2)_2-$	$CH_3-(CH_2)_3-$	$(CH_3)_2CHCH_2-$
densitate d_4^{20}	g/cm³	1.187	1,119	1,085	1,058	1.045
n		1,492	1,483	1,484	1,485	1,474
rezistentă la rupere	kg/cm²	635	352	282	70,5	240
rezilientă specifică	kgcm/cm²	10,5	7,1	6,5	11,5	1,6
alungire relativă la rupere	%	4	7	5	230	2
duritate Vikkers	kg/mm²	25	11	7	*	9

*) polimerul este prea elastic pentru efectuarea determinării

polimorfism, proprietate a unor substanțe de a se prezenta în două sau mai multe forme cristaline cu rețele diferite. Formele polimorfe pot trece una în alta; când această trecere este ireversibilă, transformarea este monotropă, iar în cazul reversibilității transformarea este enantiotropă. Polimorfismul este caracteristic multor substanțe minerale și organice, ca și multor metale. De ex. azotatul de amoniu se prezintă în cinci forme cristaline diferite (forme polimorfe).

polipropilenă, polimer sintetic obținut prin polimerizarea stereospecifică a propilenei, incluzând homopolimeri, copolimeri cu structura întâmplătoare (random copolymer) și copolimer de impact. M 30000-500000. Culoare alb-lăptoasă. Industrial se obțin în principal molecule cu structură izotactică. În tabelul 202 sunt date proprietățile tipice ale polipropilenei produse industrial.[63]

Tabelul 202. **Proprietățile tipice ale polipropilenei**

densitate, g/cm³	0,90-0,92
compoziție	
structură izotactică, %	95-98
structură atactică, %	2-5
rezistentă la rupere, kg/cm²	260-400
alungire relativă la rupere, %	200-700
temperatura de topire, °C	160-170
rezistenta la îngheț, °C	-10 și mai jos
conductibilitate termică J/cm·sK	0,00138
căldură specifică, J/g·K	1,675-2,09
coeficient de dilatare volumară la 20 °C	0,00033
adsorbție de apă timp de 30 zile la 20 °C	0,03

Există o serie de procedee de fabricare a polipropilenei, dintre care prezentăm schema de flux a instalației de producere a polipropilenei sub licența Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. (Fig. 201).

Polimerizarea are loc în vasul 1, de tip reactor și în fază de vapori în sistemul de reacție "2". Pentru copolimerul de impact, polimerizarea are loc în fază gazoasă după homopolimerizare polimerul este descărcat în separatorul 3. Gazele nereacționate, separate în vasul 3 sunt recirculate la reactor. Se folosește un catalizator stereospecific. Procesul permite producerea a diferite calități de polipropilenă. În fig. 202 este dată schema de flux a instalației de producere a polipropilenei sub licență Union Carbide Corp. [53]. Procesul Unipol PP are loc în fază de vapori într-un reactor cu catalizator în strat fluidizat (1) care lucrează la cca 35 bar și la aproximativ 70°C. Cu ajutorul compresorului centrifugal 2 sunt recirculate gazele de reacție cu care se asigură fluidizarea catalizatorului, împreună cu propilena și etilena de alimentare. Gazele recirculate sunt răcite într-un schimbător de căldură convențional (3) în care se preia căldura de reacție. Polipropilena formată este scoasă intermitent în vasul "4" în

Scanned with OKEN Scanner

care gazele care nu au reacționat sunt separate din polipropilenă și recirculate la reactor. Polipropilena formată în reactorul "1" este transferată în reactorul de impact (5). Propilena și etilena în fază de vapori alimentează reactorul de impact "5" pentru producerea fazei de cauciuc polimeric. În reactorul de impact presiunea este de cca 18 bar și funcționează în condiții similare primului reactor.

Gazele de reacția sunt recirculate cu compresorul "6" și răcite în schimbătorul de căldură "7" după care sunt reintroduse în reactor (5). Copolimerul de impact este scos în vasul (8) din care gazele nereacționtate sunt returnate la reactor. Gazele din produse (4 și 8) sunt scoase prin purjare cu azot. Produsul este granulat și conține 99% polimer izotactic. Consumurile tipice pentru producerea unei tone de polipropilenă (propilenă și etilenă pentru obținerea copolimerilor) 1,015 to/to, energie electrică 145 kWh/to, abur 160 kg/to, apă de răcire 110 mc/to [53].

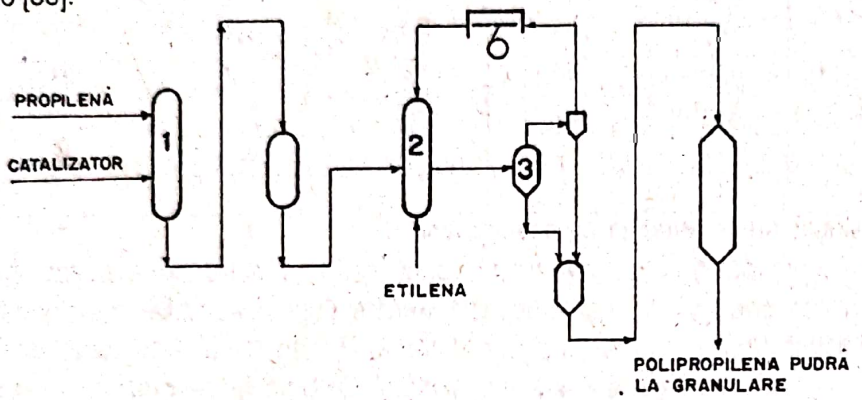


Fig. 201. Schema de flux a instalației de fabricare a polipropilenei (Licențiator Mitsui Petrochemical Industries Ltd). [53].

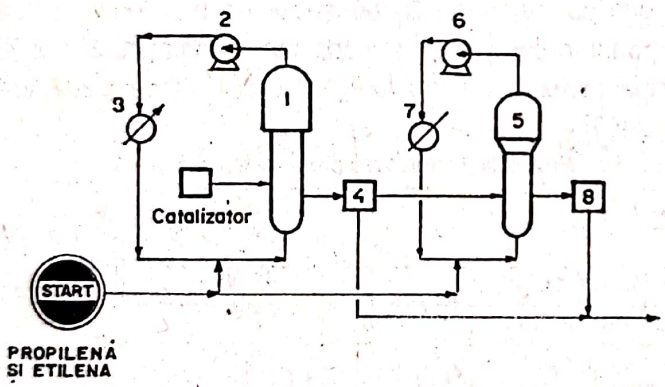


Fig.202. Schema de flux a instalației de fabricare a polipropilenei (Licență Union Carbide Corp), Procesul Unipol PP.

polistiren, $(-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n$ polimer sintetic, translucid, incolor, obținut prin polimerizarea stirenului în prezența peroxizilor organici. Polistirenul are M 70000-200000 (dar s-au obținut și polimeri cu masa mol. cca 6 milioane). Substanță solidă, cu punct de înmuiere 75-90°C, incoloră, transparentă, solubilă în benzen, toluen, xileni. Este inert față de agenții chimici și are bune proprietăți dielectrice. Rezistența mecanică și stabilitatea termică sunt reduse (este casant și la 150°C se descompune). În tabelul 203 sunt date proprietățile tipice ale polistirenului.

Tabelul 203. **Proprietățile tipice ale polistirenului.**

densitate, g/cm³	1,05-1,06
rezistență la	
întindere kg/cm²	350
încovoiere kg/cm²	950-1000
alungire relativă la rupere, %	1,5
duritate Brinell kg/mm²	14-15
modul de elasticitate la încovoiere kg/cm²	27000
rezilentă specifică kg·cm/cm²	16-20

Scanned with OKEN Scanner

Polistirenul este utilizat ca material electroizolant în radiotehnică și televiziune (denumit Trolit) și la fabricarea materialelor plastice poroase sau expandate, poroplaste (material plastic buretos, ușor, cu bule de aer, de tipul spumelor solide). În fig. 203 se prezintă schema de flux a instalației de fabricare a polistirenului sub licență ABB Lummus Crest [53].Stirenul monomer, apa, inițiatorii, agenții de suspensie și alți ingredienți minori sunt introduși în reactor (R). Creșterea temperaturii se efectuează corespunzător unei diagrame timp-temperatură, cu agitare continuă. Agenții de suspensie și agitarea dispersează monomerul pentru formarea perlelor. Se introduce pentan înainte de a se preleva probe pentru verificarea calității. Polimerizarea este contiinuată până se realizează conversia de 100%. După ce se răcește, polistirenul și apa, sunt descărcate în vasul tampon. Fazele următoare ale procesului sunt continue. Suspensia polistiren-apă se separă prin centrifugare (3). Polistirenul este introdus în uscătorul pneumatic, cu ajutorul unei benzi transportoare. În uscător se îndepărtează restul de apă. Perlele sunt sortate cu ajutorul unui ciur vibrator (5). În amestecătorul 6 se adaugă lubrifiant pentru finisarea produsului, după care polistirenul expandat este ambalat. Consumurile specifice pentru producerea unei tone de polistiren expandat sunt: 1000 kg de stiren și pentan; 15-20 kg chimicale; 1 mc de apă demineralizată 176 kWh, 1,2 tone de abur, 75 m^3 apă de răcire.

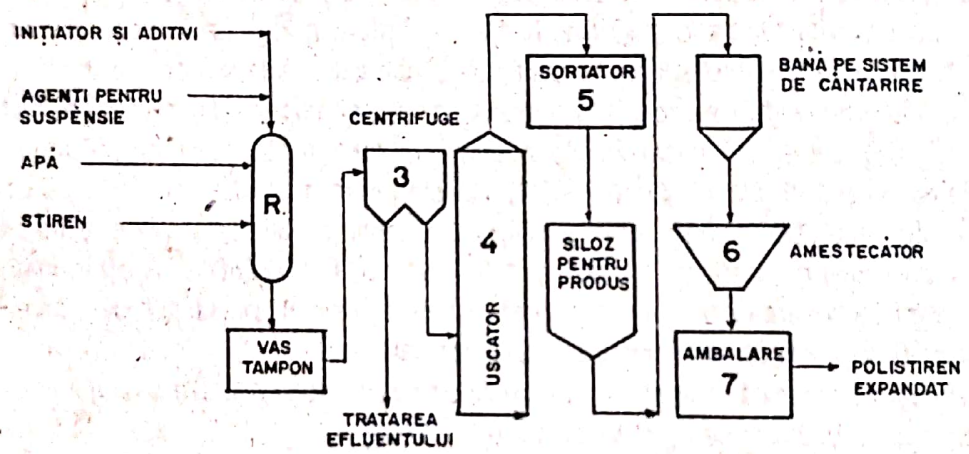


Fig. 203. Schema de flux a instalației de fabricare a polistirenului expandat (Licență ABB-Lummus Crest, Inc.). [53].

În fig. 204 se prezintă schema de flux a instalatiei de producere a polistirenului de șoc.

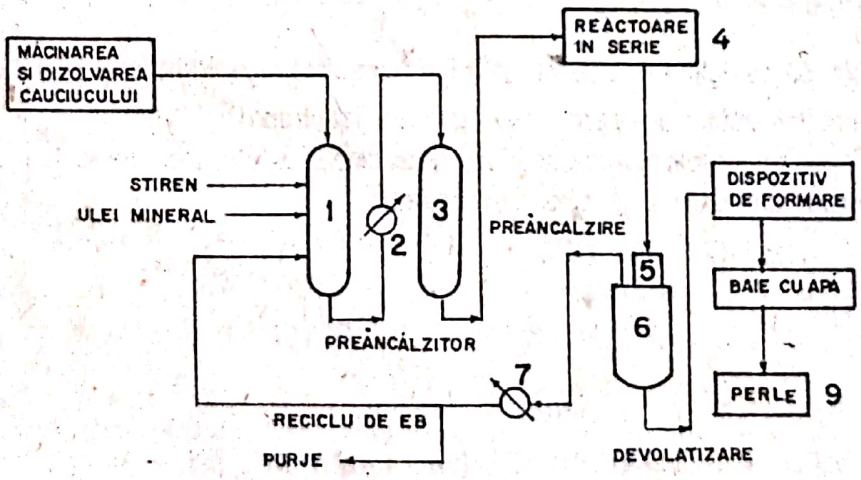


Fig. 204. Schema de flux a instalației de fabricare a polistirenului de înalt șoc (Licență ABB-Lummus Crest, Inc. [53].

În reactorul 1 se introduce cauciuc granulat și dizolvat, stiren monomer, solvent, după care soluția este trecută prin preîncălzitorul "2" și este alimentat continuu prepolimerizatorul "3". În continuare amestecul este trecut printr-o serie de reactoare (4) a cărei proiectare aparține licențiatorului. În continuare produsul de reacție este preîncălzit (5) și devolatilizat în vacuum (6) pentru îndepărtarea monomerului și solventului din topitura de polimer. Vaporii sunt condensați (7) și recirculați în reactorul 1. Topitura de polimer este pompată printr-un dispozitiv de formare a perlelor, care trec printr-o baie de apă și în continuare sunt dirijate la secția de finisare a perlelor (trecute printr-un sortator și eventual se injectează un lubrifiant). Perlele sunt transportate în buncărele

Scanned with OKEN Scanner

de stocare, de regulă prin gaz-liftare. Consumurile specifice pentru producerea unei tone de polistiren sunt date în tabelul 204.

Tabelul 204. **Consumurile specifice pentru producerea unei tone de polistiren**

	polipropilenă	
	de uz general	de șoc înalt
stiren și ulei mineral, kg	1000	934
cauciuc, kg	–	75
chimicale, kg	16	24
energie electrică, kWh	157	157
combustibil, kcal·10^3	150	150
apă de răcire, m^3	75	75

polisulfuri, combinații ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase, care au un conținut mai mare de sulf decât sulfurile normale. Se cunosc polisulfuri de forma Na_2S_n (unde n = 2 până la 6) și CaS_n (unde n = 2 până la 7). Se obțin prin dizolvarea sulfului în soluția unei sulfuri. În funcție de conținutul în sulf, culoarea polisulfurilor variază de la galben la roșu-portocaliu. Prin acidularea soluțiilor, polisulfurile se descompun cu depunere de sulf.

politetrafluoretenă, $(-CF_2-CF_2-)_n$, polimer sintetic obținut prin polimerizarea tetrafluoretenei în prezența peroxizilor organici, la 80 °C și 100 bar. M 80000-200000. Substanță solidă, albă, opacă, cu punct de înmuiere 320-330°C, inertă față de orice dizolant sau agent chimic (cu excepția metalelor alcaline topite). Își păstrează intacte proprietățile într-un interval mare de temperatură, de la -100°C la +250°C. Are proprietăți dielectrice ridicate. Este folosită la confecționarea echipamentului tehnic și electroizolant special sub denumirea de Teflon și la fabricarea unor fibre sintetice obținute prin metode cu totul speciale.

politropă, transformare termodinamică în procesele de destindere și comprimare. De-a lungul politropei căldura specifică "C_{pol}" este constantă. Ecuațiile de bază ale politropei sunt [69] :

$$pv^n = \text{const.},\quad Tv^{n-1} = \text{const.},\quad \frac{T}{p^{\frac{n-1}{n}}} = \text{const.}$$

în care: n exponentul politrop este: $n = \dfrac{C_p - C_{pol}}{C_v - C_{pol}}$; $\quad C_{pol} = C_v \dfrac{n-\chi}{n-1}$

Prin particularizări din politropă se obțin celelalte transformări termodinamice. Pentru n= ∞ se obține izocora; n=0 se obține izobara; n=1 se obține izoterma și pentru n=χ adiabata (izentropa)

poliuretani, grup de produși macromoleculari obținuți prin poliadiția alcoolilor dihidroxilici la diizocianați sau prin policondensarea esterilor diclorcarbonici ai glicolilor cu diamine:

$$n\,OCN\ \underset{\text{diizocianat}}{R}\ NCO + n\,HO\ \underset{\text{diol}}{R'}\ OH \rightarrow$$

$$[\ \underset{O}{C}\ NH\ R\ NH\ \underset{O}{C}\ O\ R'\ O\ ]_n$$

poliuretan

$$n\,Cl\ \underset{O}{C}\ O\ R\ O\ \underset{O}{C}\ Cl + n\,H_2N\ \underset{\text{diamină}}{R'}\ NH_2 \rightarrow$$

ester diclorcarbonic

$$[\ \underset{O}{C}\ O\ R\ O\ \underset{O}{C}\ NH\ R'\ NH\ ]_n$$

poliuretan

Dacă în loc de glicoli se utilizează polialcooli, se obțin poliuretani cu structură tridimensională. Sunt caracterizați prin prezența în lanțul macromolecular a grupărilor uretanice, –O–CO–NH–. M 12000 și 20000. Sunt substanțe solide, incolore, punctul de înmuiere cuprins între 50 și 180 °C, rezistente la lumină, solubile în dimetilformamidă. Acizii minerali concentrați le dizolvă, cu descompunere. Sunt folosiți la fabricarea materialelor plastice, a lacurilor.

Scanned with OKEN Scanner

a adezivilor, la impregnarea pânzei și a hârtiei. Prin filtrarea din topitură a unor poliuretani se obțin fibre sintetice de tip Perlon U, Duraspan, etc.

poluarea mediului, emisii de compuși potențial periculoși în aer, apă, sol. Pentru prevenirea poluării mediului au fost limitate conținuturile de compuși poluanți în emisiile de gaze și în apele reziduale deversate în emisar. În tabelele 205 și 206 sunt date limitele maxime admisibile. (v. fig. 213)

Tabelul 205. **Limite maxime admisibile (LMA) pentru compuși poluanți ai aerului**

Compuși poluanți ai aerului	U.M.	Limite maxime admisibile				Prescrise de :
		scurtă durată	medie zilnică	în gazele arse de la cuptoarele tehnologice	în gazele din regeneratoarele de la FCC	
oxizi de sulf $(SO)_x$	ppm(vol)	10				Environment Protection Agency
dioxid de sulf	mg/m^3	0,75	0,25			STAS 12574/87
oxizi de azot $(NO)_x$	ppm(vol)	5		10	10	Environment Protection Agency
oxid de carbon CO	ppm(vol)	10		10	10	Environment Protection Agency
	mg/m^3	6,0	2,0			STAS 12574/87
CO_2		în anul 2000 să nu depășească nivelul emisiilor din 1990				Legea aerului curat, SUA
hidrogen sulfurat (H_2S)	mg/m^3	0,015	0,008			STAS 12574/87
benzen	mg/m^3	1,5 (0.1**)	0,8			STAS 12574/87 OSHA a propus norma de 1ppm în aer
clor	mg/m^3	0,1	0,03			STAS 12574/87 OSHA a propus norma de 1ppm în aer
fenol	mg/m^3	0,1	0,03			STAS 12574/87 OSHA a propus norma de 1ppm în aer
fluor: compuși anorganici gazoși si sub formă de aerosoli ușor solubile	mg/m^3	0,015	0,005			STAS 12574/87 OSHA a propus norma de 1ppm în aer
sulfură de carbon	mg/m^3	0,03	0,005			STAS 12574/87 OSHA a propus norma de 1ppm în aer
plumb	mg/m^3	–	0,0007			STAS 12574/87 OSHA a propus norma de 1ppm în aer
pulberi în suspensie	mg/m^3	0,5	0,15		50*	STAS 12574/87 OSHA a propus norma de 1ppm în aer
hidrocarburi (în timpul încărcării produselor petroliere în rampe).	mg/m^3	60				reglementărilor CEE în gazele purificate

Tabelul 206. **Conținuturi tipice de compuși poluanți în apele reziduale din industria de prelucrare a hidrocarburilor și condițiile pentru apele ce se deversază în emisar**

Parametrii	U.M.	Conținuturi tipice în apele chimic impure		Condiții de deversare în emisar de categoria		Prescrise de
		uleioase	dezuleiate	I (apă potabilă)	II (apă cons. ind.)	
Produs petrolier, max.	mg/l	10	0,2 - 5	0,1		STAS 4706/88
Fenoli (antrenabili în vapori de apă), max.	mg/l			0,001	0,02	STAS 4706/88
Hidrocarburi policiclice aromatice	mg/l			0,0002		STAS 4706/88
Clor rezidual liber, max.	mg/l			0,005		STAS 4706/88

Scanned with OKEN Scanner

Parametrii	U.M.	Conținuturi tipice în apele chimic impure		Condiții de deversare în emisar de categoria		Prescrise de
		uleioase	dezuleiate	I (apă potabilă)	II (apă cons. ind.)	
Cloruri (Cl), max.	mg/l			250	300	STAS 4706/88
Hidrogen sulfurat și sulfuri, max.	mg/l	0,1	0,1	lipsă	lipsă	STAS 4706/88
Mercaptani, max.	mg/l	2	5			STAS 4706/88
amoniac (NH_3), max.	mg/l		5-15	0,1	0,3	STAS 4706/88
dioxid de carbon liber, max.	mg/l			50		STAS 4706/88
reziduu filtrabil uscat la 105 °C	mg/l			750	1000	STAS 4706/88
sulfați (SO^2_4) max.	mg/l			200	400	STAS 4706/88
consum chimic de oxigen, (CCO)	mgO_2/l	7,6-113		10	15	STAS 4706/88
consum biologic de oxigen, (CBO_5)	mg/l	0,75-15,6		5	7	STAS 4706/88

pompă de căldură, sisteme integrate: condensator, refierbător, compresor, folosite la coloanele de fracționare în care se separă substanțe cu temperaturi de fierbere apropiate, ca de exemplu- propilenă de propan. În figura 205 este dată schema de separare a propan-propilenei folosind pompa de căldură clasică. În acest caz vaporii de propilenă care ies pe la vârful coloanei sunt comprimați și introduși în refierbătorul coloane, în care căldura vaporilor este cedată propanului care circulă prin mantaua refierbătorului. Gradientul de temperatură în acest refierbător nu este mare și el poate fi mărit prin creșterea raportului de compresie. Prin micșorarea căderii de presiune în coloană și a temperaturii în refierbător, se reduce puterea compresorului și se reduc consumurile energetice.

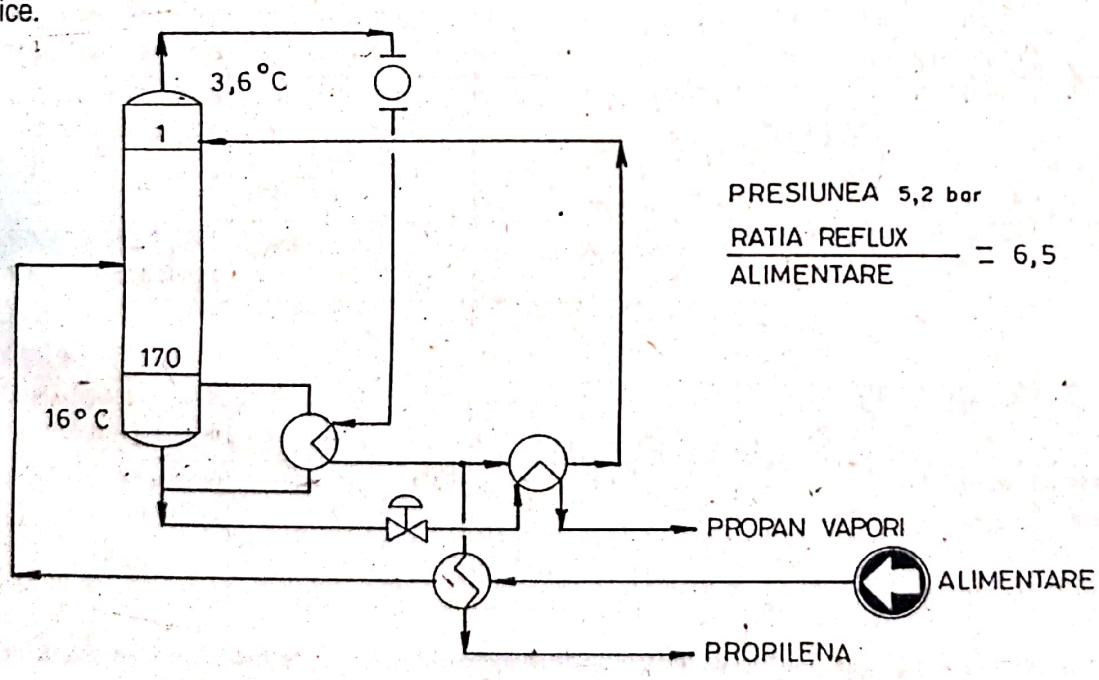


Figura 205. Schema de separare a propan-propilenei folosind pompa de căldură

pompe, sunt mașini construite pentru a vehicula lichidele. În tabelul 207 sunt date principalele clase de pompe folosite în industria de prelucrare a hidrocarburilor.

Tabelul 207. **Principalele clase de pompe folosite în industria de prelucrare a hidrocarburilor.**

Clasa	Categoria	Tipul
Pompe cu elemente mobile active	volumice	cu mișcare alternativă
		rotative
	centrifuge	radiale
		axiale

Scanned with OKEN Scanner

Clasa	Categoria	Tipul
pompe fără elemente mobile active		sifon
		gaz lift
		montejus
		cu jet

Dintre pompele volumice, pompele cu piston sunt cele mai des folosite în industria de prelucrare a hidrocarburilor. Debitul unei pompe simplex cu simplu efect se calculează cu relația $Q_e = \eta_v \frac{\pi D^2}{4} \cdot s \cdot n$, în care : D-diametrul interior al cilindrului; s-lungimea cursei pistonului; n-numărul de curse (dus-întors) ale acestuia în unitatea de timp, η_v-randamentul volumic(0,85-0,95). Pompele centrifuge sunt pompele cu cea mai mare utilizare în industrie. Randamentele volumice ale pompelor centrifuge sunt cuprinse între 0,96 și 0,98. Pricipalii parametri pe baza căroora se aleg pompele sunt : debitul Q (în m^3/h), înălțimea de aspirație a pompei, din considerente cavitaționale, exprimată prin notația anglo-saxonă NPSH (Net Positive Section Head), calculată cu relația :

$NPSH = \frac{Pa}{\gamma} \pm Pb - \frac{\Delta Pa}{\gamma} - \frac{Pv}{\gamma} \cdots m$, în care: ΔPa- căderea de presiune până la pompă; Pb-presiunea barometrică; Pv- presiunea de vapori a lichidului la temperatura de lucru, γ-greutatea specifică a lichidului pompat la temperatura de lucru. Presiunea de pompare dinamică se calculează cu relația:.

$H = \frac{p}{\rho g} = \frac{p_r - p_a}{\rho g} + \frac{v_r^2 - v_a^2}{2g} + z_r - z_a$; înățimea dinamică efectivă $H_e = H \cdot \eta_h$; puterea utilă a pompei $N_u = \rho \cdot Q_e \cdot g \cdot H_e = \frac{\rho \cdot Q_g H}{\eta_i}$; puterea la arborele pompei: $N_a = \frac{N_u}{\eta_m}$, în care η_h-randamentul hidraulic al pompei; η_i-randamentul intern al pompei; η_m-randamentul mecanic al pompei; η_p-randamentul total al pompei ($\eta_p = \eta_i \cdot \eta_m$)

porfirine, sisteme macrociclice alcătuite din patru nuclee pirolice unite între ele în pozițiile α prin patru grupe "CH" și substituite în cele opt poziții β ale nucleelor pirolice cu radicali alchili sau alte grupări. Importanța acestor sisteme o constituie faptul că sunt specifice clorofilei și heminei, al căror rol biologic este fundamental, pentru viața plantelor și animalelor.

postulatul lui Planck, entropia unui cristal perfect pur, la T = 0 K trebuie să aibă valoare zero (substanțele care se află în echilibru termodinamic la 0 K cu structură cristalină perfectă $S_{T=0} = O$. [118]. Pe baza acestui postulat pot fi determinate entropiile substanțelor pure la orice temperatură. Postulatul lui Planck constituie baza celui de-al treilea principiu al termodinamicii (v. principiile termodinamicii).

potențialul chimic (simbol μ, unitate de măsură $J \cdot mol^{-1}$), energia parțială molară Gibbs a componentei în faza dată. Se determină din ecuația: $\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i}\right]_{p,T,n_j} = \bar{G}_i$; în care: G - energia Gibbs a fazei respective, n_i - cantitatea de component "i", în moli; T - temperatura K; p - presiunea, n_j - cantitatea restului de componenți ($j \neq i$).

potențialul chimic de ionizare, (simbol P_i, unitate de măsură J), energia necesară desprinderii electronului de la atom, ion, moleculă sau radical).

De regulă cea mai importantă energie pentru potențialul de ionizare este energia de îndepărtare totală a unui electron de la o particulă neutră. Aceasta corespunde procesului care poate fi descris cu următoarea relație:

$$\text{atom} + \text{energia de ionizare} \rightarrow \text{cation}^+ + e^-$$

potențialul chimic oxidativ-reducător, stare de echilibru galvanic între electrolit (soluție, topitură, electrolit solid) și metal sau un alt conductor electric) prin care cu viteză egală au loc reacțiile de oxidare-reducere. Un exemplu pentru potențialul oxidativ-reducător îl reprezintă sistemele în care se ajunge la starea de echilibru între atomii metalului și respectiv între cationii soluției ca de ex: $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$, $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$, ș.a.m.d. În astfel de sisteme potențialul oxidativ-reducător depinde de natura metalului și activitatea oxidativă (Zn^{2+}, Cu^{2+}).

prelucrare gaze, procese pentru obținerea unor produse comerciabile cu valoare de întrebuințare mai ridicată

Scanned with OKEN Scanner

decât cea a materiei prime supuse prelucrări. În tabelele 208 și 209 sunt menționate o serie de instalații și de procese de prelucrare a unor gaze.

Tabelul 208. **Principalele procese de prelucrare a gazelor**

Tipul instalației	Denumirea procesului	Produsele obținute
Recuperare GNL	turboexpander criogenic cu răcire în cascadă cu ciclu mixt de răcire absorbție	C_{2+} C_2, C_3, C_4 GPL gazolină
lichefiere	cu ciclu mixt de răcire cu ciclu expandor criogenic cu răcire în cascadă	GNL idem idem
de recuperare a metanului pur	expandare Joule-Thomson	CH_4 și gaz rezidual
separare azot	ciclu expandor expandare Joule Thomson	N_2 gaz natural îmbogățit
recuperare heliu	ciclu expandor expandare Joule Thomson	heliu lichid și gazos
recuperare gaze acide	procese de spălare chimică	H_2S, CO_2
recuperare sulf	procese fizice de spălare procese de adsorbție procese Claus procese Sulfolin	gaze naturale purificate CO_2 compuși cu sulf sulf elementar

Tabelul 209. **Instalații de prelucrarea gazelor**

Alimentare	Procese	Produse
gaze	RECTISOL (oxidare parțială)	(H_2+CO_2) gaze bogate în H_2, H_2S, CO_2
gaze naturale și de rafinărie	fabricare hidrogen	hidrogen; CO_2
gaze bogate în H_2 de la oxidarea parțială	adsorbție, lichefiere N_2	($3H_2$ + N_2) gaze de sinteză
gaze din procese de dezalchilare	adsorbție condensare parțială	hidrogen toluen
gaze de purjă de la sinteza amoniacului	adsorbție condensare parțială și fracționare	hidrogen metan ($3H_2$ + N_2) gaze de sinteză argon, heliu, kripton, xenon
gaze bogate (H_2 + CO)	adsorbție condensare parțială rectificare sinteza izotermă a metanului	hidrogen oxid de carbon (H_2+CO) amestec de gaze de sinteză
gaze de rafinărie	adsorbție tratare catalitică condensare parțială și fracționare	hidrogen fracție CH_4 fracție C_{2+} fracție C_2/C_3 GPL
gaze bogate în CO_2	tratare catalitică adsorbție lichefiere	CO_2 pur
purificarea gazelor de furnal	condensare parțială spălare	hidrogen fracție CH_4 $3H_2$ + N_2 gaze de sinteză

Scanned with OKEN Scanner

prelucrarea produselor reziduale, reziduu de la distilarea atmosferică a țițeiului (păcura) și de la distilarea în vacuum a păcurii sunt produse greu vandabile, care se comercializează la prețuri sub prețul țițeiului. Valorificarea acestor produse este de mare importanță pentru eficiența prelucrării țițeiului. În tabelul 210 sunt dați unii parametrii de calitate ai unor materii prime reziduale.

Tabelul 210. **Materii prime reziduale ce se prelucrează în instalația de cracare catalitică fluid (RCC) [102].**

Parametrii matreriei prime	reziduu 370 °C + (țiței arabian ușor)	A	B	C	D	E	F	G
Pretratarea materiei prime	nu	nu	nu	HDS	nu	HDS	HDS	HDS
gr. specifică, kg/dm³	0,965	0,943	0,922	0,930	0,928	0,916	0,926	0,927
sulf %	3,30	1,2	1,0	0,27	1,6	0,3	0,34	0,24
cocs Conradson%	8,9	7,1*	5,9*	4,9	4,7	4,3	3,8	3,8
Ni+V, ppm	51	68	13	8	14	12	3	2

*) cocs Ramsbottom

Există o serie de variante de prelucrare a reziduurilor petroliere (v. prelucrare păcură). În tabelul 211 se dau date comparative între diverse procese de conversie a reziduurilor. Prin hidrodesulfurarea reziduului (HDS) se obține o materie primă de calitate acceptabilă pentru RCC - cu un conținut de sulf < 0,5%, Cocs 7 până la 10% gr, Ni + V între 5-25 ppm.

Tabelul 211. **Comparație între procesele de conversie ale reziduurilor [102]**

Procesul	% gr. cocs	produse secundare cu valoare mică	produse comerciabile obținute direct
Cocsare întârziată	32	cocs	0
Cocsare fluid/flexicoking	29	cocs sau gaze cu putere calorifică mică	0
hidrodesulfurare reziduu/cocsare întârziată	17	cocs	0
H-OIL/LC-fining	–	10%-40% din alimentare nu se convertesc	0
hidrodesulfurare rezidului/cracarea catalitică fluid a rezidului (RCC)	13	abur	50-60
hidrotratarea rezidului de vacuum/cracarea catalitică fluid a rezidului	8	abur	50-60

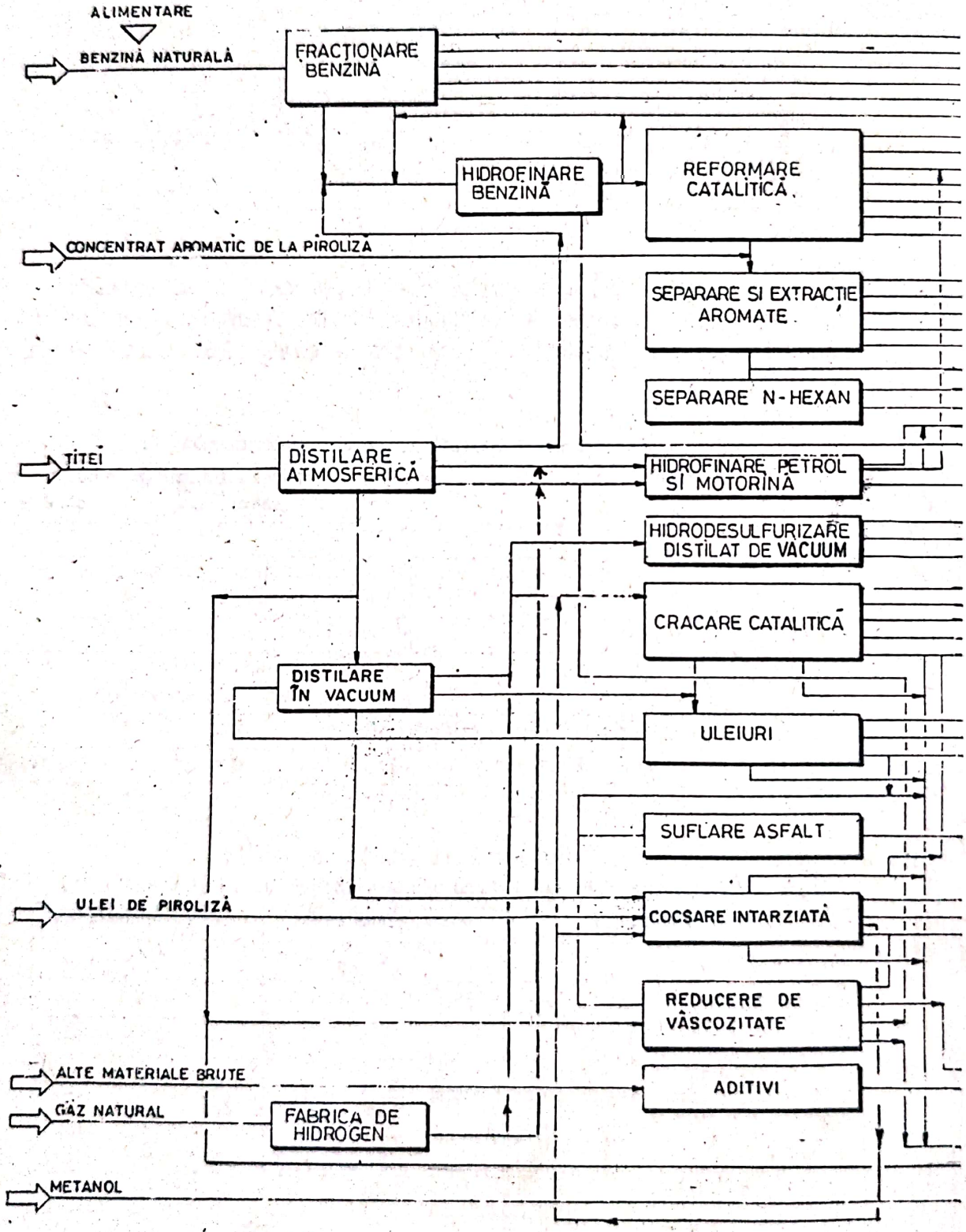
Performanțele obținute pe o instalație pilot de Chevron, sunt date în tabelul 212.

Tabelul 212. **Performanțe obținute la hidrodesulfurarea reziduului într-o instalație HDS [102]**

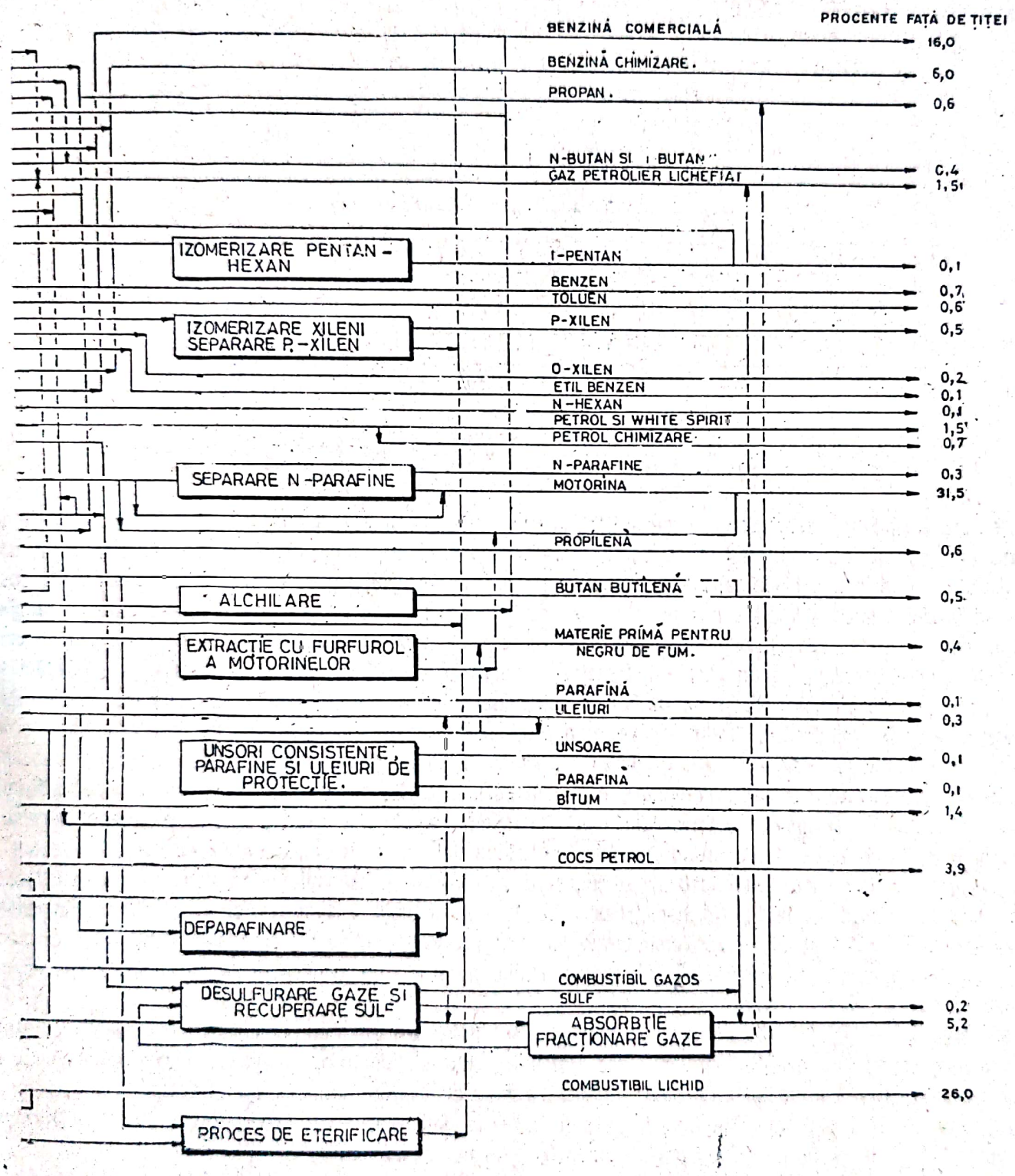
Parametrii de calitate	Materia primă la HDS	Produsul obținut la HDS
interval de distilare °C	538+	434+
gr. specifică g/cm³	1,039	0,9458
sulf % gr.	5,3	0,24
cocs Conradson % gr.	23,1	5,7
azot % gr.	0,42	0,15
Ni + V, ppm	195	3
vascozitate cSt la 100 °C	5500	32
conversie % vol. 538 °C+	54,2	
conversie % vol. 343 °C+	81,4	
consum de hidrogen m³/m³ materie primă	275	

Scanned with OKEN Scanner

FIG. 206. PRELUCRAREA ȚIȚEIULUI ÎN ROMÂNIA



PRELUCRAREA



ȚIȚEIULUI ÎN ROMÂNIA

În tabelul 213 sunt date rezultatele obținute la RCC - prin prelucrarea unui reziduu hidrodesulfurat.

Tabelul 213. **Efectul HDS - reziduului asupra randamentelor obținute la cracarea catalitică fluid (RCC), într-o instalație sub licență Stone & Webster [102].**

Proprietățile materiei prime și randamente	Materia primă reziduu hidrodesulfurat din țiței arabian ușor	Produsele obținute din materie primă desulfurată (din țiței arabian ușor)
interval de distilare °C	370+	370+
gr. specifică, kg/dm^3	0,9652	0,9334
sulf % gr.	3,30	0,48
cocs Conradson % gr.	8,9	4,9
azot % gr.	0,17	0,13
Ni + V, ppm	51	7
randamente la RCC %		
H_2S % gr.	1,7	0,2
C_2 % gr.	4	4
C_3 % vol.	8,4	10,1
C_4 % vol.	12,4	15,2
benzină (C_5 -221 °C) % vol.	50,6	58
motorină (221-360 °C) % vol.	21,4	18,2
reziduu (360 °C+) % vol.	9,7	7,2
cocs , % gr.	10,3	7,6
completare de catalizator (kg/mc materie primă)	4,8	0,647
Dacă este necesar răcitorul pentru catalizator	da	nu

prelucrare țiței, procese fizico-chimice și catalitice prin care țițeiul este supus unor transformări în vederea obținerii unor produse comerciabile sau a unor materii prime destinate chimizării. Profilul de prelucrare al fiecărei rafinării - diferă în funcție de calitatea țițeiului, de cererea de produse și în funcție de tehnologiile care au fost alese la proiectarea rafinăriei. În figura 206 sunt prezentate principalele procese de prelucrare din profilul rafinăriilor. În toate rafinăriile prima instalație din fluxul tehnologic este instalația de distilare atmoferică a țițeiului (v. distilarea atmosferică și în vacuum). Benzina de distilare atmosferică, nafta - este supusă hidrofinării și reformării catalitice pentru producere de benzine superioare, hidrocarburi aromatice sau este supusă pirolizei. Petrolurile și motorinele sunt tratate în vederea producerii de petroluri (lampante sau turboreactoare) și a combustibililor diesel. Reziduul de la distilarea atmosferică a țițeiului (păcura) este supusă distilării în vacuum pentru obținerea unor cantități suplimentare de fracții distilate (uleiuri distilate sau a unor distilate de vacuum) care se supun prelucrării în continuare în vederea creșterii randamentului de produse albe (gaze, benzine, petroluri, motorine, uleiuri, hidrocarburi aromatice) în detrimentul păcurii. Reziduurile de la distilarea în vacuum a păcurii pot fi supuse prelucrării în instalații de cocasare (v. cocsare), în instalații de dezasfaltare (v. dezasfaltare), în instalații de bitum (v. bitum), în instalații de reducerea vâscozității (v. reducere de vâscozitate). Rafinăriile moderne au în profil instalații de conversie termo catalitică a distilatelor grele și a produselor reziduale, reducând la minimum producția de combustibili de focare. Randamentele sunt influențate de caliatea țițeiului supus prelucrării.

presiune, mărime fizică, care caracterizează intensitatea forțelor normale (perpendiculare pe suprafață), cu care un corp (mediu) acționează pe suprafața altuia. Presiunea este unul dintre parametrii de stare termodinamică a sistemelor care intră în ecuațiile de stare. Pentru condițiile stării fizice normale (t_N= 0°C, T_N= 273,15 K), p_N= 101325 N / m^2= 1,01325 bar = 760 mm Hg ; Pentru condițiile stării tehnice normele (t_n= 20°C, T_n= 293,15K), p_n= 98006,5 N / m^2= 0,98066 bar = 735,5 mm Hg (v. anexa cu unități de măsură)

presiune de vapori, presiune la care un lichid este în echilibru cu vaporii proprii în sistem închis. Valoarea presiunii de vapori este condiționată de temperatura la care se află lichidul. În fig. 207 sunt date presiunile de vapori ale unor substanțe organice lichide în funcție de temperatură. Presiunea de vapori, a substanțelor pure la o anumită tempertură - are o singură valoare. Pentru benzine, gazoline și GPL presiunile de vapori se determină uzual la 37,8°C cu ajutorul bombei Reid (sau cu alte aparate similare) și se exprimă în tori. Presiunea variză

Scanned with OKEN Scanner

aproximativ liniar cu temperatură. Pentru presiunile de vapori, ale hidrocarburilor n - parafinice a fost construit graficul Cox [45]. Pentru trasarea curbelor de presiune de vapori la amestecuri complexe se folosește metoda Edmister (v. bibliografie 119). Presiunile de vapori ale produselor petroliere la temperatura de inflamabilitate sunt orientativ următoarele: mm Hg; produse ușoare foarte volatile 20; benzine 14; distilate medii și combustibili 5; uleiuri lubrifiante 1.

Există nomograme cu ajutorul cărora pot fi determinate presiunile de vapori ale produselor petroliere cunoscând temperatura de fierbere medie molară, după cum se poate vedea în fig. 209, unde se arată modul în care se determină presiunea de vapori a unui produs petrolier cu temperatura de fierbere medie molară de 165°C, la temperatura de 265°C. (*sin. tensiune de vapori.*)

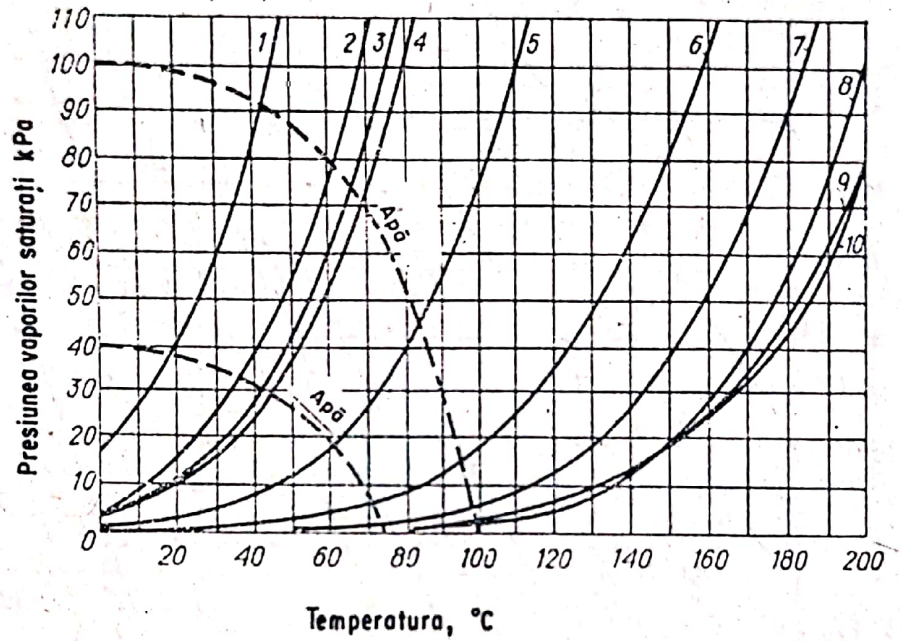


Fig. 207. Presiunile de vapori saturați ale unor substanțe organice lichide, care nu se amestecă cu apa, în funcție de tempratură.
1-hidrogen sulfurat; 2- hexan; 3- tetraclorură de carbon; 4- benzen; 5- toluen;
6- octan; 7- anilină ; 8- crezol; 9- nitrobenzen; 10- nitrotoluen

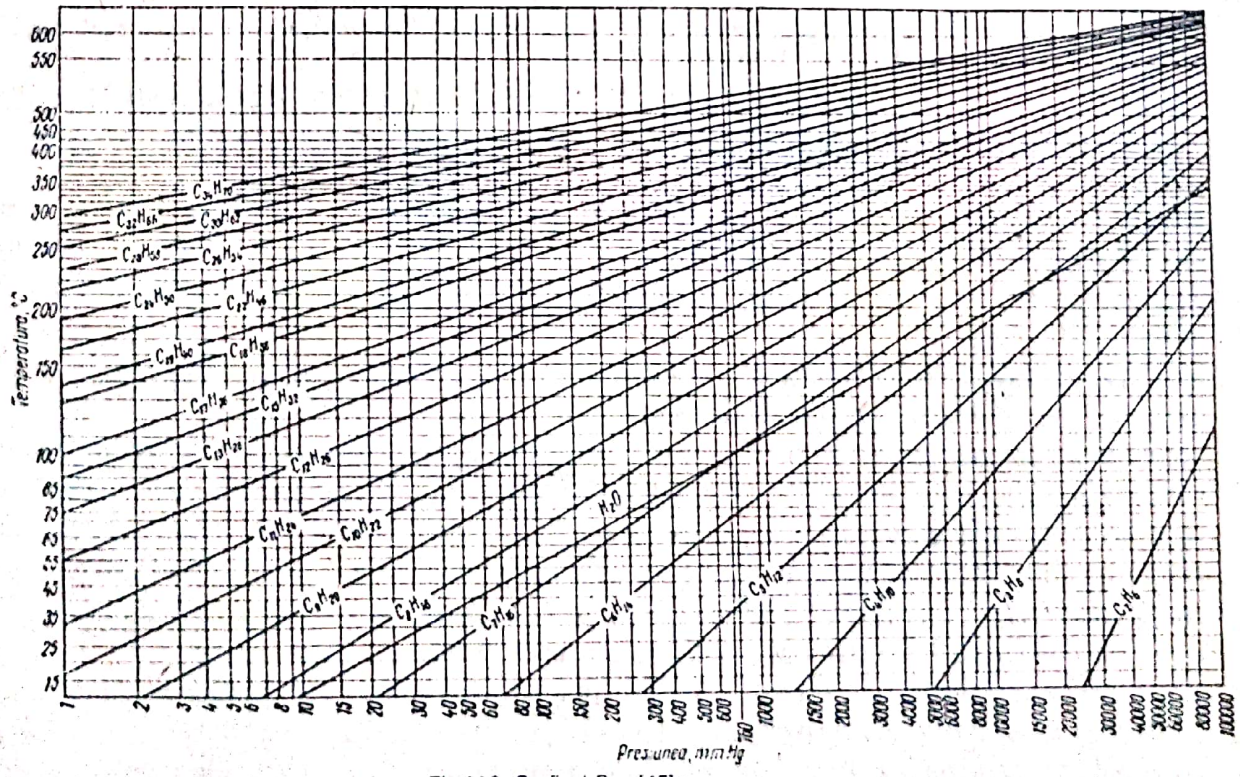


Fig.208. Graficul Cox [45]

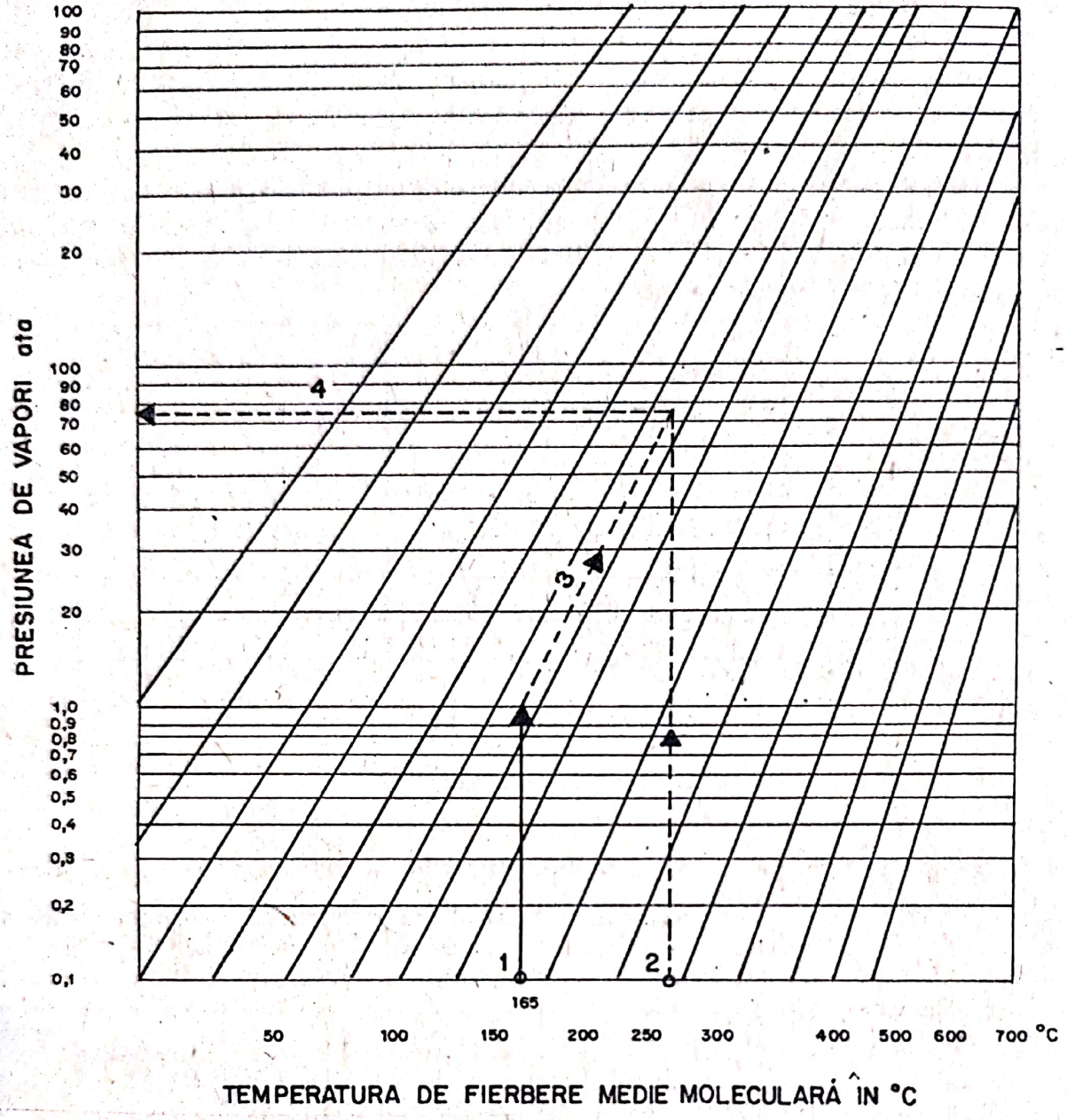


Fig. 209 Nomogramă pentru determinarea presiunii de vapori cunoscând temperatură de fierbere medie molară a produsului petrolier.

presiune osmotică, presiune statică exercitată de moleculele unui dizolvant asupra unei membrane semipermeabile care separă soluția unei substanțe oarecare de dizolvantul pur. Presiunea osmotică crește cu temperatura și reprezintă o măsură a fenomenului osmozei. Este evaluată cu ajutorul dispozitivelor numite osmometre.

presiune parțială, presiunea pe care ar exercita-o unul din componenții unui amestec de gaze dacă ar ocupa singur volumul amestecului, la aceeași temperatură.

prevenirea accidentelor, constitue o problemă primordială pentru rafinării și combinatele petrochimice, care trebuie tratată cu toată seriozitatea[130]. Pagubele catastrofale, cu pierderi de vieți omenești, ca urmare a accidentelor au fost prezentate într-o serie de publicații [20,82]. Pentru prevenirea accidentelor se impune adoptarea a noi măsuri printre care: audit pentru siguranță [106], studii de hazard (Process Hazard Analysis cf. standardului OSHA) care permit să fie identificate pericolele potențiale în operarea instalațiilor și adoptarea de măsuri, atât în faza de proiectare, de pregătire a punerii în funcțiune a noilor instalații, cât și în timpul exploatării. În această direcție merită a fi evocat B. Franklin care spunea: "Experiența persoală este o școală costisitoare. Înțelepții se folosesc mai mult de experiența altora". (v. pericole de accidente fig.191)

principiile termodinamicii. *Primul principiu:* În orice proces, suma schimbărilor de energie ale sistemului este egală cu zero, $\Sigma dE = 0$ (η nu poate fi mai mare de 1). *Al doilea principiu:* transformările spontane de energie se

realizează de la potențialul mai înalt la potențialul mai scăzut, respectiv în sensul de creștere al entropiei.

($\delta S \geq 0$). Al doilea principiu - reprezintă legea creșterii entropiei, exprimând tendința ca sistemele să treacă în stări mai stabile. Starea de echilibru reprezintă starea cea mai stabilă și orice sistem închis, într-un timp suficient de îndelungat ajung în această stare și rămâne în continuare în această stare un timp nedeterminat. *Al treilea principiu*, conform căruia variația entropiei "ΔS"scade cu scăderea temperaturii și la temperaturi care tind spre zero absolut. se transformă în zero.

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0$$

Conform postulatului lui Planck entropia oricărei substanțe la temperatura de zero absolut este egală cu zero ($S_{T=0} = 0$). În baza acestui principiu entropiile substanțelor pure pot fi calculate la orice temperatură cu ajutorul relației:

$$S_T = \int_0^{T_1} \frac{C_p dT}{T} + \frac{\Delta H_1}{T_1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} + \frac{\Delta H_2}{T_2} + \ldots$$

în care : ΔH_i - entalpia de tranziție de fază la temperatura T_i. În temeiul celui de al treilea principiu al termodinamicii pot fi calculate constantele de echilibru ale reacțiilor chimice folosind determinările calorimetrice, fără a determina direct valorile de echilibru. Acest lucru este posibil prin măsurarea efectului termic al reacției (ΔH) și prin determinarea valorilor energetice ale substanțelor care participă în reacție care se introduc în relația:

$$-RT\ln K_a = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S$$

principiul lui Le Chatelie, conform'căruia în cazurile în care la un sistem aflat în stare de echilibru termodinamic are loc o modificare a unei condiții de stare (tempertură, presiune, concentrație) va avea loc o deplasare a echilibrului în direcția contrară modificării respectiive.

procese termice de prelucrare, procese de conversie a produselor petroliere. Materiile prime supuse conversiei pot fi benzine, fracții distilate și mai ales produse reziduale. În schema din fig. 210 sunt prezentate principalele procese termice de prelucrare a reziduurilor petroliere.

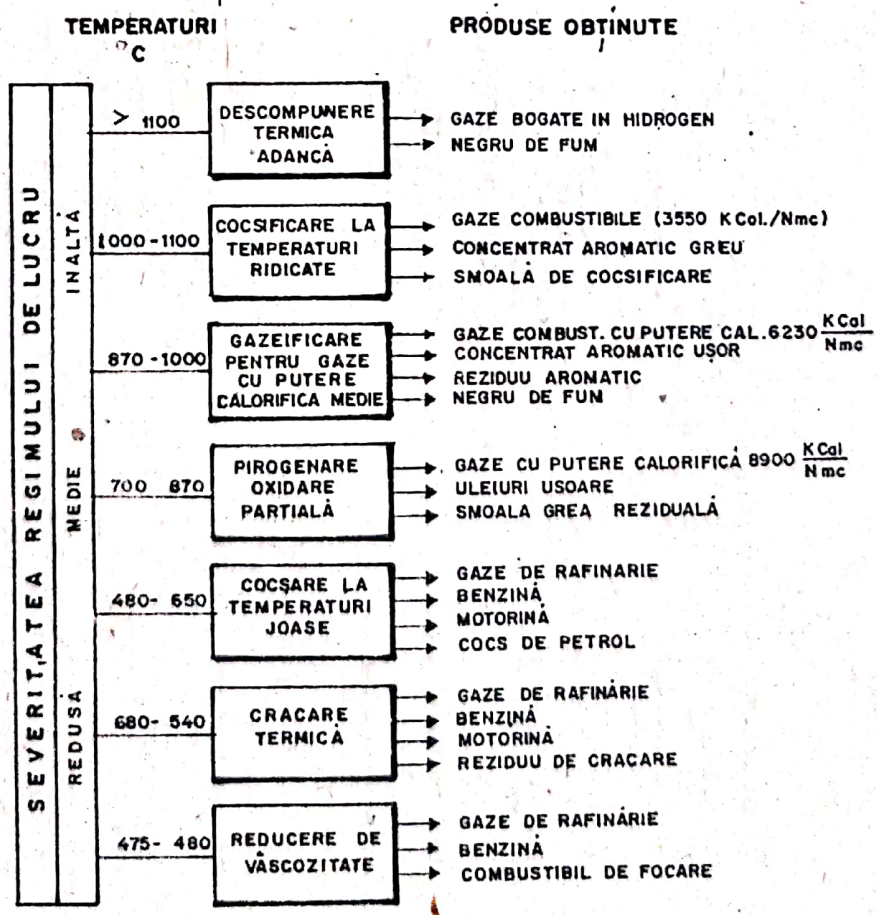


Fig.210. Principalele procese termice de prelucrare a reziduurilor petroliere

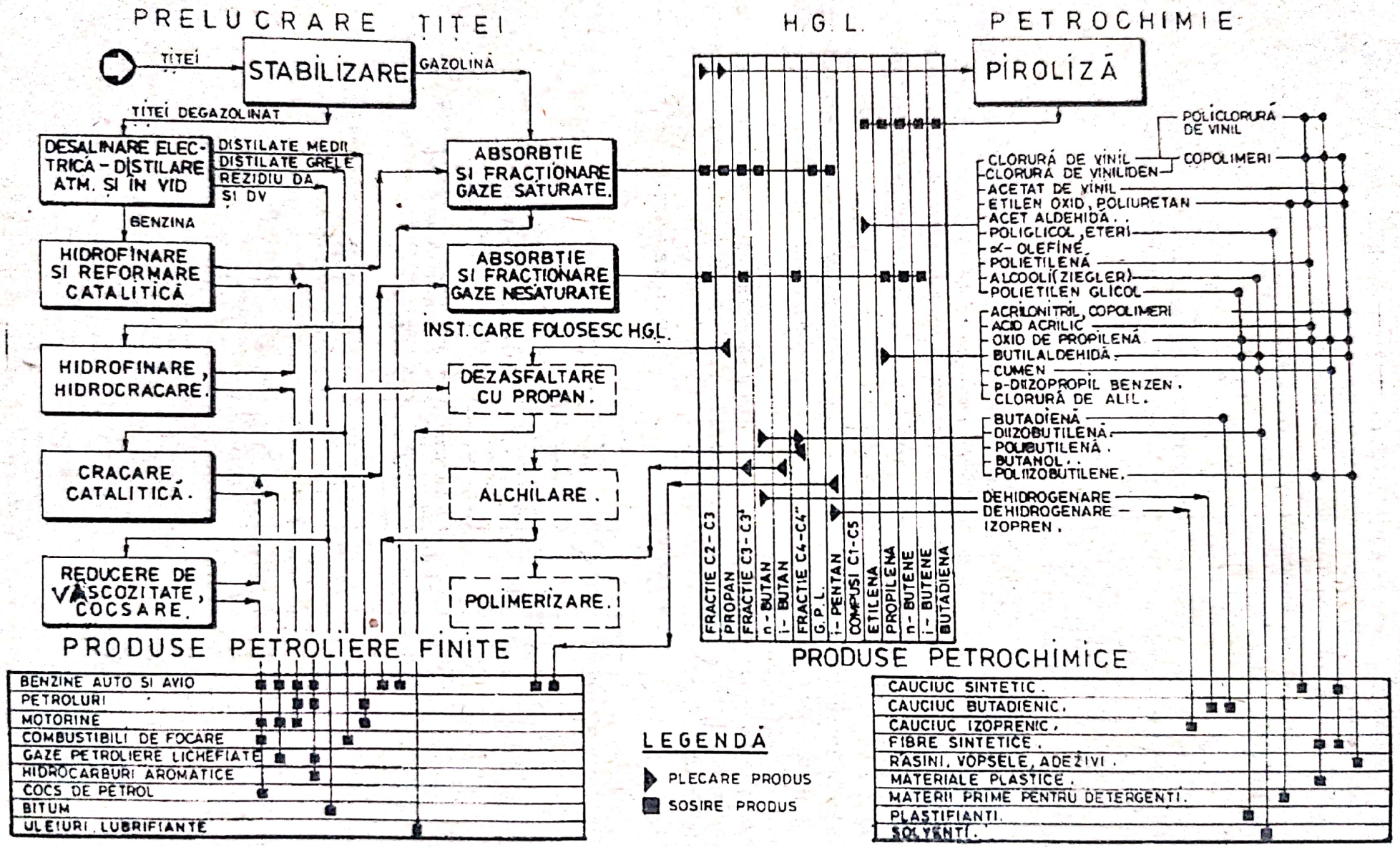


Fig. 211 Principalele direcții de valorificare a produselor petroliere

Scanned with OKEN Scanner

procese, (transformări) termodinamice, sunt procese care au loc cu modificări ale parametrilor de stare (temperatura. presiunea, volumul, numărul de moli, efectul termic, lucru). (v. izobar, izocor, izoterm, politrop)

procesul bitumen reprezintă un proces de piroliză a reziduurilor de la distilarea în vid, în care se folosește un donor de hidrogen (tetralină, care se dehidrogenează la naftalină) și care asigură stabilizarea intermediarilor formați în procesul de piroliză. Procesul are loc la temperaturi de 410-460°C și la 3-5MPa.

produse petrochimice. produse obținute prin chimizarea petrolului și a gazelor naturale (ponderea gazului metan reprezintă 25 % din producția mondială și a țițeiului se prognozează să ajungă la 15,3 % în anul 2000. Ponderea hidrocarburilor chimizate în Europa este următoarea: etilenă 38 %, propilenă 24 %, butadienă 5 %, benzen 18 %, toluen 5 %, orto-xilen 2%, para-xilen 3 %, xileni amestec 6 %) . Există o mare diversitate de produse petrochimice printre care : mase plastice, elastomeri, rășini, alcooli, fibre sintetice, produși clorurați, etc.

produse petroliere, produse obținute prin prelucrarea țițeilui în rafinării. Produsele obținute din petrol brut (țiței) pot fi clasificate în: produse energetice (combustibli de motoare, combustibili industriali, casnici, etc., v. benzină, petrol, motorină). Produse petrochimice (care derivă din prelucrarea fracțiunilor din țiței și care servesc drept materii prime pentru fabricarea unui număr mare de produse ca de exemplu: materiale plastice, elastomeri, fibre sintetice etc.). Produse petroliere cu alte utilizări decât combustibili și decât materiile prime petrochimice ca de exemplu: solvenții organici, uleiurile lubrifiante, farmaceutice și cosmetice, parafină și cerezină, normal parafinele, bitumuri, emulsii pentru prelucrarea metalurilor, unsori. În fig. 211 sunt date principalele direcții de valorificare a produselor petroliere.

produse reziduale cum sunt reziduú de la distilarea atmosferică a țițeiului, reziduu de la distilarea în vacuum a păcurii, reziduuri de la cracare, reducere de vâscozitate, cocsare etc. Aceste produse se pot folosi pentru fabricarea combustibililor lichizi pentru focare, combustibili marini (buncheraj) sau pot fi prelucrate (v. prelucrarea produselor reziduale)..

prognoze, stabilirea cererilor, a consumurilor, a rezervelor și a altor date necesare dezvoltări și asigurării cresterii bunăstării populației, pe bază de date statistice și studii de marketing. Pentru petrol, produse petroliere și produse petrochimice datele de prognoză sunt date la fiecare produs în parte (Exemplu: v. benzen; petrol, para-xilen etc.).

proiectul tehnologic de bază (basic design) contine: Schema de conducte și automatizare, bilanțurile termice si materiale, specificațiile pentru utilaje (inclusiv calitatea materialeor din care se confecționează; parametrii de funcționare (debite, temperaturi presiuni, concentrații, stări fizice), specificații sau clasele pentru conducte (cu precizarea calității materialelor).

promotor, substanță care introdusă în cantități mici în rețeaua cristalină a unui catalizator (sau într-un sistem catalitic) creste sensibil activitatea catalizatorului, selectivitatea sau stabilitatea.

propan, $CH_3–CH_2–CH_3$, gaz combustibil fără culoare și fără miros, prezent în unele zăcăminte și în gazele de rafinărie. Din gazele rezultate din procesele termo-catalitice de prelucrare a țițeiului se separă prin fracționare și se depozitează lichefiat în rezervoare criogenice sau la presiuni de 17-20 bar. Propanul comerciabil, la 33°C are o presiune de 1462 kPa (14,62 bar m). Este folosit în principal ca materie primă pentru piroliză. În tabelul 214 sunt date principalele condiții de calitate pentru propan, propilenă și propan propilenă. Din amestecul de propan butan prin dehidrogenare se produc olefine.

propilenă, hidrocarbură olefinică având formula $CH_3–CH=CH_2$ (vezi hidrocarburi). În tabelul 214 sunt date conditiile de calitate pentru propilenă, iar în fig. 212 principalele direcții de chimizare. (*sin. propenă*).

Tabelul 214. **Condiții de calitate pentru diferite calități de propan-propilenă**

Condiții de calitate	Propan (pentru dehidrogenare)	Propilenă (grad de polimerizare)	Propan-propilenă (din cracarea catalitică)
C_1+C_2, max.	2% masă		
C_3H_6 % gr. min.		99.8	65 - 72
C_2H_4 % gr. max.		0,0033	0,05
C_2H_6 % gr. max.		0.036	0,40
C_3H_4 % gr. max.		5	60

Scanned with OKEN Scanner

Condiții de calitate	Propan (pentru dehidrogenare)	Propilenă (grad de polimerizare)	Propan-propilenă (din cracarea catalitică)
hidroc. C_4 % gr. max.	3%	0,0007	2,7 - 5,5
1,3 C_4H_6 % gr. max.		0,0005	ppm 25
C_3H_8 % gr.	min. 90	max. 1	23,5 - 27,5
nesaturate % gr. max.	≤ 6		
hidrocarburi C_5 % gr.			0,5
apă ppm max.		2	la saturație
compuși cu S. ppm. max.	100	1	77
din care H_2S ppm max.	30	1	9
COS ppm max.	nespecificat	41	3
RSH ppm max.	nespecificat	nespecificat	65
CO ppm max.	nespecificat	5	5
CO_2 ppm max.	nespecificat	10	20
O_2 ppm max.	nespecificat	3	20
C_5 ppm max.	lipsă	lipsă	
presiune de vapori, bar	≥ 0,7 la 35°C		

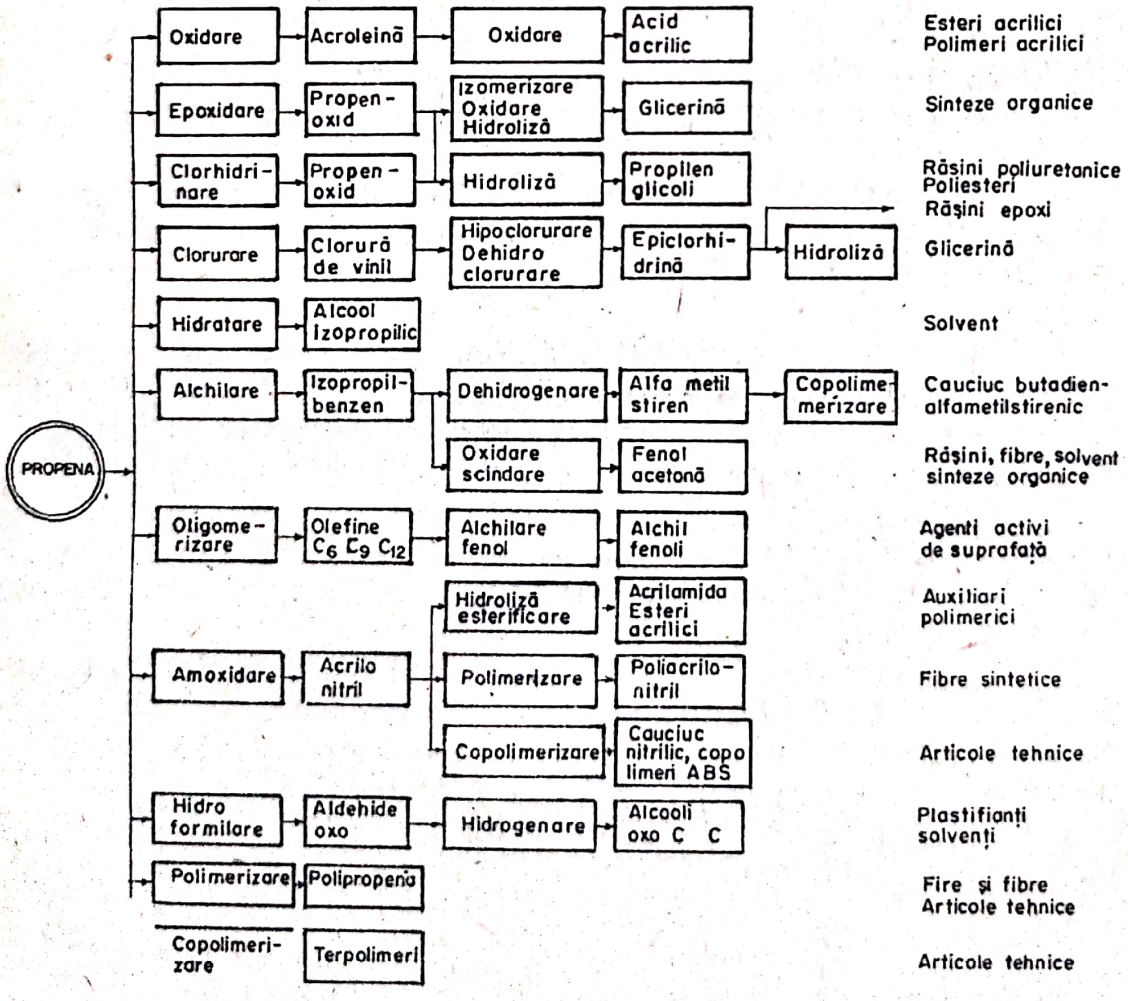


Fig. 212. Principalele direcții de chimizare pentru propilenă.

Scanned with OKEN Scanner

protecția mediului înconjurător. Principalii compuși poluanți în aer din industria de prelucrare a hidrocarburilor sunt: oxidul de carbon (CO), vaporii de hidrocarburi (HC), oxizii de azot (NO_x) și oxizii de sulf. În fig.213 se prezintă efectele dăunătoare ale unor surse de poluare

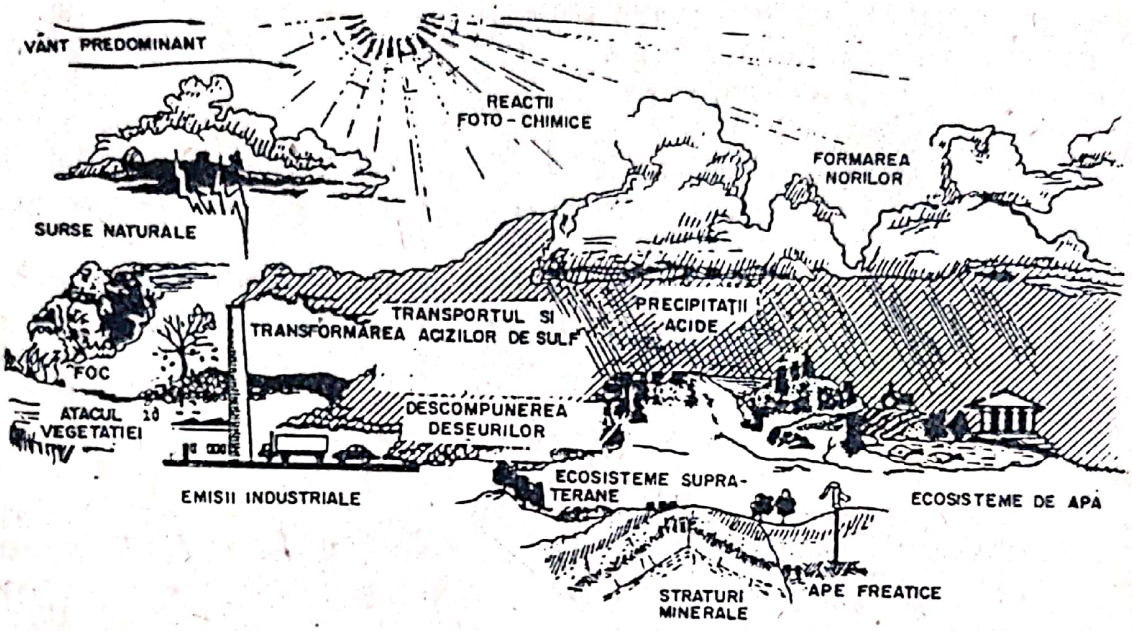


Fig. 213. Unele surse de poluare și efectele acestora [92]

Pentru prevenirea poluării aerului sunt dominante următoarele direcții: realizarea obiectivului privind calitatea aerului și reducerea depunerilor acide sub nivelul critic al încărcăturii pentru ecosisteme (reducerea emisiilor de NO_x, SO_x, de vapori de hidrocarburi, pulberi, compuși clorurați; stabilizarea emisii de CO_2 în anul 2000 la nivelul anului 1990; fabricarea unor combustibili mai curați pentru motoare; conversia catalitică avansată a gazelor arse; reformularea combustibililor. Având în vedere emisiile poluante ale celor peste 600 milioane de autovehicole, care în anul 1993 au consumat cca 1.750.000 mii to (mai mult de 50% din producția mondială de țiței), cât și tendința de creștere a prețului țițeiului se studiază diferite alternative de combustibili pentru motoare [40]. O atenție tot mai mare este acordată autovechicolelor cu motoare electrice cu emisii poluante zero. Se mai au în vedere: etanolul, GPL, metanolul, gazele naturale, cât și reformularea benzinelor [40]. Benzinele neetilate au reprezentat 47% în 1992, iar în 1993 55%. Începând cu ianuarie 1993 mașinile care s-au comercializat în Europa de Vest au fost cu convertor catalitic. Este în curs de aplicare în S.U.A. și o serie de alte țări "Clean Air Act Amendament" adoptat în 1990 prin care se impune eliminarea plumbului din benzine (v. benzine). Combust ibilii diesel, pentru autovehicolele, care circulă în oraș - se prevede să aibă un conținut de sulf de max. 0,005% comparativ cu 0,1% - 0,2% pentru combustibili diesel folosiți în prezent și scăderea conținutului de hidrocarburi aromatice(v. combustibili diesel). Directiva pentru calitatea aerului în Uniunea Europeană specifică pentru SO_2 o concentrație limită medie anuală de la 80 $\mu g/m^3$ și recomandă ca valoare 40 și 60 $\mu g/m^3$. În tabelul 215 sunt date valorile pentru reducerea conținutului de SO_2 conform directivei Uniunii Europene.

Tabelul 215. **Valorile pentru reducerea conținutului de SO_2 conform ditrectivei Uniunii Europene**

Propunerea pentru :	Timpul mediu	Standard $\mu g/m^3$
protecția muncitorilor împotriva expunerilor acute	10 min	13000
protecția pe durată lungă a muncitorilor	8 ore	5000
poluări accidentale limită	1 oră	500-2500
directiva de calitate a aerului ambiant	1 zi	250-350 *
directiva de calitate a aerului ambiant	1 an (media zilnică/an)	8-120 **

*/ Directive pentru valorile limită de SO_2 pentru asigurare calității aerului.

**/ Dependent de nivelul particulelor solide în suspensie.

În domeniul protecției apelor (v. ape reziduale) în afara măsurilor impuse pentru încadrarea în limitele stabilite pe

plan european sunt recomandate măsuri pentru captarea apelor ce conțin benzen (de la desalinre și alte instalatii tehnologice în care se lucrează cu benzen) și supunerea acestora unor procese de tratare, ca de exemplu de extracție, astfel încât conținutul de benzen în apele tratate să fie redus la < 10 ppm, a produselor petroliere < 20 ppm și încadrarea în condițiile de calitate standard.(v. Tab. 19).

proton, particulă subatomică cu masa 1,67 10^{-24} g. În nucleul atomului există un număr de protoni egal cu numărul de ordine "Z" al elementului, din sistemul periodic.

proton negativ, antiproton.

protoxid de azot, N_2O, oxid al azotului M - 44,01. Gaz incolor, cu miros plăcut și gust dulceag. Puțin activ din punct de vedere chimic. Nu întreține respirație. În cantități mici produce o stare de bună dispoziție, de unde numele de gaz ilariant. (v. tabelul 184)

pseudocomponent, component ipotetic folosit în locul unui amestec de mai multe hidrocarburi și care se caracterizează printr-o serie de pseudo proprietăți cum sunt: presiunea pseudocritică, temperatura pseudocritică.Pentru generarea pseudocomponenților sunt disponibile o serie de metode (API, Lee Keslar, Cavett).

pseudocumen, 1,2,4, trimetil benzen M 120,20, d_4^{20} 0,8762, t_{top} - 61 °C, t_f 170,2 °C, n_D^{17} =1.5064.

lichid incolor [111]

pulbere, suspensie de particule solide în aer sau gaze. Dispersiile de pulberi au proprietăți dependente de proprietățile fizice ale substanței, de mărimea particulelor, de concentrația și de starea de agitare sub care se găsesc. Sedimentarea particulelor se face în conformitate cu legea lui Stokes (v. legea lui Stokes). Numărul Reynolds al gazului în curgere influențează sedimentarea particulelor foarte fine. O tulburență mare împiedică sedimentarea particulelor, pe când o mișcare spirală (ca în cicloane) ajută separarea. Limitele orientative de explozie aer-pulberi combustibile arată că limita inferioară este de 20-60 g/Nm^3, iar cea superioară de 2-6 kg/Nm^3 (când amestecul stoechiometric se situează la 100-300 g/Nm^3). Tempertura de aprindere este cuprinsă în general între 300-600°C. Temperturi de aprindere peste 600°C au pulberile nepericuloase, iar sub 300°C sunt numai cazuri izolate (sulful la 235°C). Temperatura de aprindere, ca și celelalte proprietăți, depind de mărimea particulelor și de anumite adaosuri (inertizante cu pulberi inerte, gaze inerte, vapori de apă etc.). Temperatura pulberii aprinse în strat, este de 230-450°C. Exploziile amestecurilor de aer-pulberi combustibile arată o crestere a presiunii de aproximativ opt ori presiunea inițială, prin urmare similară cu cea a amestecurilor aer-gaz. [20].

punct de anilină, temperatura critică de dizolvare a hidrocarburilor individuale sau a fracțiilor petroliere în anilină, deasupra căreia se formează o soluție ideală. Punctul de anilină a fracțiilor petroliere depinde de conținutul diferitelor clase de hidrocarburi. Pentru alcani punctele de anilină se află în intervalul 69-84°C, pentru ciclo-alcani în intervalul 18-54°C. Hidrocarburile aromatice au punctele de anilină cele mai coborâte sub - 20°C (C_6H_6 pc. de anilină < - 30°C). Petrolul turboreactor are punctul de anilină cuprins între 59 și 61 °C. Punctul de anilină se folosește pentru determinarea claselor de hidrocarburi a produselor petroliere care conțin hidrocarburi aromatice și pentru calculul indicelui Diesel. În tabelul 216 sunt date punctele de anilină ale unor hidrocarburi.

Tabelul 216. **Punctele de anilină ale unor hidrocarburi.**

Hidrocarbura	P.A., °C
n-Pentan	72
i-Pentan	77
n-Hexan	69
n-Heptan	70
n-Octan	72
Ciclopentan	18

Scanned with OKEN Scanner

Hidrocarburi naftenice	31-49
Hidrocarburi aromatice	sub zero
Alchene	sub zero

punctul de inflamabilitate, (*sin.* temperatura de inflamabilitate). Produsele lichide combustibile, pure sau în amestec, pot degaja vapori la temperatura ambiantă sau la încălzire, formând împreună cu aerul înconjurător un amestec exploziv. Temperatura la care amestecul se aprinde la apropierea unei surse de aprindere, în condiții bine precizată, poartă numele de punct de inflamabilitate, (STAS 32-56). Punctul de inflamabilitate dă indicații în ceeea ce privește pericolul de explozie și incendiu.Temperatura la suprfața lichidului este cea care arată dacă s-a atins limita de aprindere. Punctul de intersecție dintre curba presiunii de vapori și limita inferioară de aprindere (dată ca presiune parțială a vaporilor de substanță combustibilă în amestec) dă punctul inferior de explozie. Peste temperatura punctului inferior de explozie, până la limita superioară de explozie, respectiv până la punctul superior de explozie (intersecția curbei presiunii de vapori cu limita superioară de aprindere) nu se mai formează amestecuri explozive, dacă spațiul de vapori este în stare saturată. Temperatura de inflamabilitate t_{inf} poate fi calculată cu următoarea relație: $t_{inf} = 0,64\ t_m - 62$, în care: t_{inf} și t_m în °C, t_m temperatura medie între punctele de la 0 la 10% distilat pe curba de distilare STAS. Punctul de inflamabilitate are o importanță specifică în clasificarea lichidelor combustibile din punctul de vedere al pericolelor și siguranței în exploatare, la depozitare, transport și transvazare; normele din diverse țări le clasifică după temperatura de inflamabilitate în grupe de produse (A, B etc. clase de pericol I, II ș.a.). Funcție de grupele în care se încadrează, se normează distanțele dintre construcții. instalații, depozite, drumuri, căi ferate, locuințe etc. În tabelul 217 este dat punctul de inflamabilitate al celor mai importante lichide tehnice combustibile, în ordinea crescătoare. De o importanță aparte este "punctul de aprindere" care reprezintă temperatura la care un lichid, după ce s-au aprins vaporii, continuă să ardă (datorită evaporării acestuia). Acest punct de ardere se află deasupra punctului de inflamabilitate. (v. tabelul 190)

Tabelul 217. **Punctul de inflamabilitate al unor lichide combustibile**

Nr. crt.	Combustibilul	Punct de inflamabilitate, °C	Nr. crt.	Combustibilul	Punct de inflamabilitate, °C
1	Acetaldehidă	<-20	19	Alcool izopropilic	12
2	Eter etilic	<-20	20	Clorură de etil	13
3	Formiat de metil	<-20	21	Acetat de izobutil	18
4	Hidrogen sulfurat	<-20	22	Alcool alilic	21
5	Acetonă	-19	23	Acetat de butil	22
6	Ciclohexan	-18	24	Acetat de izoamil	25
7	*i*-Octan	-12	25	*m* și *p*-Xilen	25
8	Benzen	-11	26	Stiren	32
9	Acetat de vinil	-8	27	Dietilenglicol	35
10	Acrilonitril	-5	28	Metilglicol	39
11	Acetat de etil	-4	29	Etilenglicol	40
12	*n*-Heptan	-4	30	Acid acetic	40
13	Metilciclohexan	-4	31	Alcool izoamilic primar	43
14	Toluen	6	32	Ciclohexanonă	43
15	Dioxan 1,4	11	33	Anhidridă acetică	49
16	Alcool metilic	11	34	Etilen glicol acetat	51
17	Alcool etilic	12	35	Etilenclorhidrină	55
18	Propion etil	12			

Scanned with OKEN Scanner

punctul de rouă

Determinarea punctului de inflamabilitate în laborator are un caracter convențional, din cauza condițiilor de efectuare și a tipurilor de aparate utilizate. Principial există două tipuri de aparate, cu creuzet închis și cu creuzet deschis. Aparatul Abel-Pensky, cu creuzet închis, se folosește pentru produsele cu punct de inflamabilitate sub 50°C iar aparatul Pensky-Martens cu creuzet deschis se folosește pentru determinarea la temperaturi de inflamare ce depășesc 50°C.

punctul de rouă, este temperatura la care vaporii încep să condenseze.Punctul de rouă depinde de compoziția gazelor și corespunzător legii lui Dalton și Raoult se poate determina în funcție de temperatură cu relația:

$$\frac{a_1}{p_1} + \frac{a_2}{p_2} + \ldots + \frac{a_n}{p_n} = \frac{1}{P}$$

în care: a_1, a_2.... a_n sunt concentrațiile componenților și p_1, p_2...p_n. presiunile lor parțiale; P - presiunea în sistem.

Ecuația punctului de rouă:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{y_i}{k_j^{t,p}} = 1$$

în care: y_i - fracția molară în vapori; $k_j^{t,p}$ - constanta de echilibru vapori - lichid. Vaporii de hidrocarburi saturați (la o anumită temperatură și presiune) se află la punctul de rouă.,

punct triplu, punct în care coexistă în echilibru fazele: solidă, lichidă și gazoasă ale unei substanțe alcătuită dintr-un singur component. Punctul de reper pentru scara de temperaturi Kelvin 273,16 K îl constituie punctul triplu pentru sistemul : gheață - apă - vapori de apă (la presiune de 4,6 mm Hg și 0,01 °C).

purificare gaze, procese fizico-chimice și mecanice de tratare a fluxurilor de gaze, care conțin substanțe toxice, în vederea reducerii concentrațiilor acestora sub nivelul C.M.A. Procesele de purificare se clasifică în procedee de purificare uscate, procedee de purificare umedă și procedee mixte. În tabelul 218 sunt date principalele metode de purificare folosite în industria de prelucrare a hidrocarburilor.

Tabelul 218. **Principalele metode de purificare a gazelor**

Metode de purificare	Ce se realizează	Nivelul de purificare	Condiții tipice de lucru
-filtrare -separare prin cicloane - electrofiltre	îndepărtarea particuleleor solide	40-99% (funcție de dimensiunile particuleleor solide)	căderi de presiune de 0.5-1,0 kPa. Forța imprimată particulelor în cicloane poate fi calculată cu relația $f=(mv^2)/r$, în care m-masa, v-viteza, r-raza particulei.
-adsorbție cărbune impregnat site moleculare	îndepărtatrea H_2S, RSH, COS, CS_2,RSH, tiofenilor	< 0,1 ppm v	t 20-60 °C, p=70 bar periodic adsorbantul se regenerează
chemosorbție cu ZnO	îndepărtatrea H_2S, COS, CS_2; RSH	< 0,1 ppm v	reducerea COS, CS_2, < 1 ppm la t > 300 °C; RSH se îndepărtează la t=50 °C, p=70 bar.
chemosorbție cu: Fe O' Fe O'' Cu	îndepărtatrea: H_2S, H_2S, RSH, COS, CS_2 RSH	 < 0,1 ppm v < 0,1 ppm v , < 0,2 ppm v	p=70 bar temp≤60 °C p=70 bar, t=180-250 °C p=35 bar, t=40-200 °C
reducere catalitică selectivă	reducerea NO_x	85-95 %	catalizator și NH_3, la 100-150 °C, rezultă N_2, CO sau hidrocarburi la ≥400 °C
descompunere catalitică	reducerea NO_x		borați, carbide, nitrați, Ti, V, U, etc. rezultă N_2, O_2; t=150-800 °C
reducere termică	reducerea NO_x	50-60 %	catalizată și NH_3, t=930-980 °C, rezultă N_2
ozonare	reducerea NO_x reducerea SO_x	60-90 % 80-95 %	catalizată și O_3; NH_3; H_2O; rezultă N_2SO_4; HNO_3; $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3
radiații chimice	reducerea NO_x reducerea SO_2	100 % 80 %	iradiere electronică, NH_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3

purificarea gazelor naturale.Gazele naturale care conțin hidrogen sulfurat (H_2S), dioxid de carbon (CO_2) și oxisulfură de carbon sunt tratate pentru a se produce GNL și GPL - comerciabile.În funcție de provenienta lor

Scanned with OKEN Scanner

gazele naturale pot conține până la 3000 ppm gr COS, RSH, H_2S, disulfuri și tiofen, mercur și apă. Limitele maxime admisibile impurităților în GNL sunt: H_2O < 0,1 ppmv; CO_2, max 50 ppmv; H_2S max 4 ppmv; total compuși cu sulf, max 10 - 50 mg/Nm^3; mercur < 0,01 mg/Nm^3; aromatice 1-10 ppm, vol. Purificarea include o treptă criogenică de răcire pentru îndepărtarea apei și oxidului de carbon. COS nu este corosiv dar hidrolizează conform reacției: $COS + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2S$, pentru COS: t_f ~ -49 °C, pentru propan t_f ~ - 42 °C. Îndepărtarea mercurului se impune în două domenii importante: în cazul producerii hidrogenului prin electroliză și în cazul în care gazul natural este lichefiat. Prezența mercurului în aceste gaze conduce la coroziuni puternice în echipamentele proceselor de lichefiere. Procesul de purificare se bazează pe reactivitatea mercurului cu sulful și cu compușii cu sulf. Gazele naturale sunt contacte într-un reactor cu un adsorbent solid care conține sulf. Reactorul este proiectat pentru a se produce o cădere de presiune minimă. După tratare produsul are un conținut de sub 1mg./Nm^3. Condițiile de lucru: t = 0-60°C; p - nelimitată, viteză volumară 8000 - 15000 h^{-1}. Proces sub licență IFP. În tabelul 219 sunt date principalele procedee de purificare [51]. În figura 214 este dată schema de principiu a unei instalații de purificare a gazelor pe membrane și cu amine.

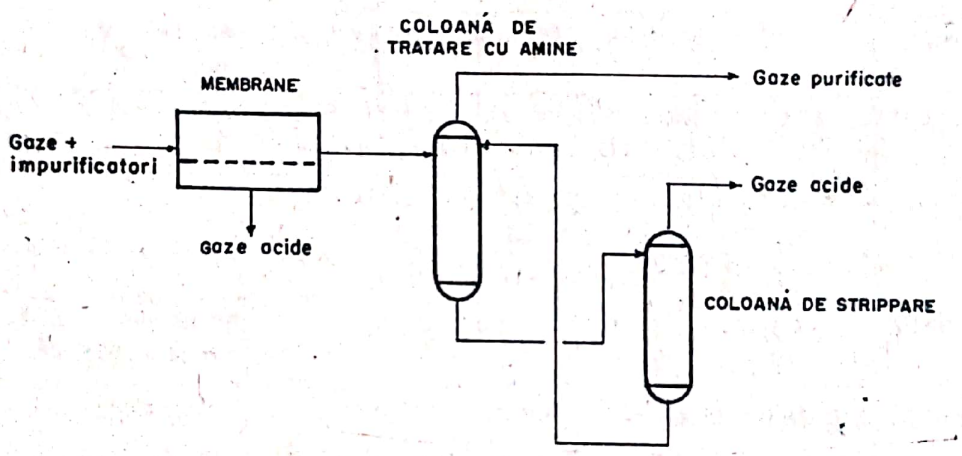


Figura 214. Schema de principiu a unei instalații de purificare a gazelor pe membrane și cu amine.

Tabelul 219. **Principalele procedee de purificare a gazelor, sub licență [51]**

Procesul; licențiator	Metoda folosită	Condiții de lucru
Adip; Shell Oil	îndepărtare H_2S, CO_2 și COS din GPL și GNL prin tratare cu alcanol-amine	presiune până la 130 bar, temperatura ambiantă, până la 70 °C
Amin Guard FS; UOP	îndepărtarea CO_2, H_2S, COS și RSH din gazele naturale, CO_2 din gazele de la sinteza amoniacului cu un solvent cu conținut de Ucarsol	presiunea în absorbe între 3,5 și 140 bar, temperatura alimentării ~65 °C; conținutul de gaze acide poate fi până la 50 %.
Beavon; Unocal Science and Technology	compușii cu sulf din gaze (SO_2, Sx, COS, CS_2) sunt transformați în H_2S; absorbția H_2S se face MDEA (metil, dietil, amină); gazele tratate conțin sub 10 ppm H_2S.	presiunea ~ presiunea atmosferică; temperatura 260-400 °C; se recuperează 99 % din S (Claus + Beavon Seletox Tail Gas).
Bender; Petrolite	conversia mercaptanilor în disulfuri; se tratează GPL, benzina și combustibilii turboreactor	proces catalitic cu strat fix de catlizator.
Benfield; UOP	îndepărtare CO_2, COS și RSH din gaze narturale și gaze de sinteză; îndepărtare CO_2 din gazele de la sinteza amoniacului, din gazele recirculate la producerea oxidului de etenă.	presiunea între 3,5 și 140 bar; temperatura 65-120 °C.
Catasulf; BASF AG	desufurarea gazelor acide cu 5-15 % H_2S, spălare cu MDEA urmată de oxidare catalitică.	proces catalitic de oxidare la sulf elementar
COS-removal; Unocal Science	conversia COS în H_2S și CO_2 cu îndepărtarea ulterioară a gazelor acide	presiuni destul de mari și temperaturi 37-90 °C
ECON-Abator; ARI Technologies	oxidarea H_2S și a compușilor organici cu sulf	prin combustie în prezență de catal;zator (oxizi metalici-cu metale neprețioase); presiunea apropiată de cea atmosferică; temperatura 228-400 °C

Scanned with OKEN Scanner

Procesul; licențiator	Metoda folosită	Condiții de lucru
Econamine; Fluor Daniel Inc.	îndepărtarea impurităților acide, H_2S, CO_2 și parțial a COS prin absorbție cu diglicolamină (DGA) 65 %	
Flexsorb; Exxon Research and Engineering	îndepărtarea H_2S, CO_2, COS, CS_2 și a mercaptanilor cu diferiți solvenți; H_2S se reduce la < 10 ppmv, mercaptanii se extrag > 95 %.	
IFPEXOL; IFP	IFPEX-1 pentru îndepărtaea hidrocarburilor lichide și apei IFPEX-2 pentru îndepărtarea gazelor acide	IFPEX-2 prin absorbție; în IFPEX-1 gazele au punct de rouă -100 °C
Lo-Cat; ARI Technologies	îndepărtarea H_2S, CO_2 prin tratare cu amine și extracție	presiunea ~100 bar, temperatura 4-50 °C
Rectisol; Linde AG and Lurgi GmbH	îndepărtarea gazelor acide cu ajutorul unui solvent organic la temperatură sub 0 °C (metanol pentru H_2S, COS și CO_2)	
Scot; Shell Intern	îndepărtarea compușilor cu sulf, din gazele reziduale de la Claus (Tail Gas); absorbție cu amine	temperatura 250-300 °C
Selectox; Unocal Science	recuperarea sulfului din gazele cu H_2S; recuperare 90-98 %	temperatura de intrare 165 °C; temperatura de ieșire 300 °C
Selexol; Union Carbide	îndepărtarea selctivă sau combinată a H_2S, RSH, CS_2, COS, CO_2, BTX, H_2O, HC, vapori, etc., prin absorbție cu solvenți	presiune 140 bar, temperatuta : ambiantă - 0 °F
Sofnolim RG; Molecular Product	îndepărtarea impurităților ca COS, H_2S, CO_2, SO_2, RSH $2\,NaO + H_2S \rightarrow Na_2S + 2\,H_2O$ $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$	
Stretford; British Gas	îndepărtarea H_2S cu recuperarea totală a sulfului	temperatura 20-45 °C; presiunea de la cea atmosferică la 50 atm

putere calorifică a gazelor, efectul temic obținut prin arderea unui mol, metru cub sau kilogram dintr-o substanță.

putere calorifică inferioară, "Q_i" efectul temic net, util, obținut prin arderea unei unități (mol, metru cub sau kilogram) dintr-o substanță. Se poate calcula prin scăderea din puterea calorifică superioră a cantității de căldură consumată pentru vaporizarea apei fomate în recția de ardere.

$$Q_i = 81\,C + 300\,H + 26\,(S+O) - 6\,(9H + A)$$ în kcal/kg; înmulțit cu 4,1868 in kJ/kg

putere calorifică superioară, "Q_s" efectul termic brut obținut prin arderea unei unități (mol, metru cub sau kilogram) dintr-o substanță. (Inclusiv cantitatea de căldură necesară vaporizării apei rezultate din reacția de ardere.). În tabelul 220 sunt date puterile calorifice ale unor gaze, iar în figura 215 puterile calorifice ale produselor petroliere.

$$Q_s = 81\,C + 300\,H + 26\,(S+O)$$ în kcal/kg; înmulțit cu 4,1868 in kJ/kg

Tabelul 220. **Puterile calorifice ale unor gaze**

Gazul	Puterea calorifică					
	superioară	inferioară	superioară	inferioară	superioară	inferioară
	kJ/mol		kJ/kg		kJ/m³ la 0°C și 760 mm Hg	
acetilenă	1308560	1264600	50240	48570	58910	56900
hidrogen	286060	242940	141900	120080	12770	10800
oxid de carbon	283170	283170	10090	10090	12640	12640
hidrogen sulfurat	553780	519820	16540	15240	25460	23490
metan	890990	803020	55560	50080	39860	35840
etan	1560960	1429020	51920	47520	70420	63730
propan	2221500	2045600	50370	46390	101740	93370
normal-butan	2880400	2660540	49570	45750	1333980	123770

Scanned with OKEN Scanner

Gazul	Puterea calorifică					
	superioară	inferioară	superioară	inferioară	superioară	inferioară
	kJ/mol		kJ/kg		kJ/m³ la 0°C și 760 mm Hg	
izo-butan	2873580	2653720	49450	45680	131890	121840
pentan	3549610	3277750	49200	45430	158480	146340

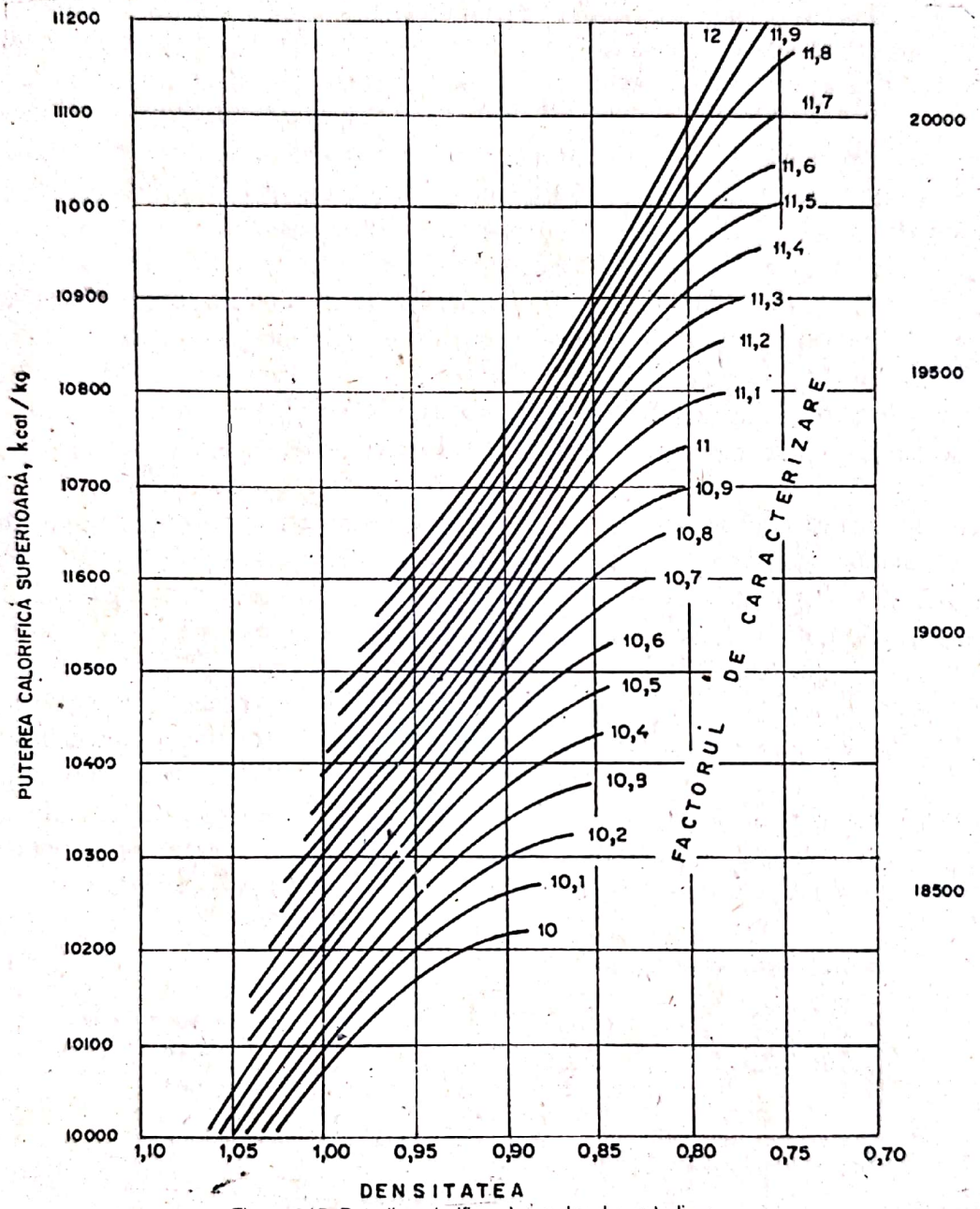


Figura 215. Puterile calorifice ale produselor petroliere

puterea motoarelor electrice de antrenare a pompelor și ventilatoarelor N (kW), pentru debitul V în m^3/s se calculează cu relația $N_u = \frac{\Delta pV}{10^3\eta} = \frac{\rho gHV}{10^3\eta}$; Δp - diferența totală de presiune (energia volumară a fluxului J/m^3), necesară pentru asigurarea debitului V, de către pompă (ventilator) P_a; H - înălțimea coloanei de lichid realizată de pompă (ventilator) corespunzătoare mărimii Δp, m ; η - randamentul total al sistemului;

$\Delta p = \Delta p_r + \Delta p_l + \sum_i^n \Delta p_l + \Delta p_i + \Delta p_s$, în care: $\Delta p_r = \rho v^2/2$ diferența de presiune consumată pentru mișcare(deplasarea lichidului în conductă),-energie cinetică, (v - viteza se ia la ieșirea fluxului din rețeaua

hidraulică); Δp_f - diferența de presiune consumată pentru îndepărtarea rezistenței datorată frecării; $\Sigma_i \Delta p_i$ suma diferențelor de presiune datorate pierderilor de presiune locale; $\Delta p_i = \rho g H_i$ consumul de energie pentru ridicarea substanței cu densitatea ρ, la înălțimea H_i; $\Delta p_s = p_2 - p_1$, consumul de energie pentru diferența de presiune statică (p_2 la refulare, p_1 - la aspirație); $\eta = \eta_p \cdot \eta_m \cdot \eta_e$ - în care η_p randamentul pompei, η_m - randamentul de antrenare al multiplicatorului; η_e - randamentul electromotorului.

Scanned with OKEN Scanner

radiație, emisia și transmiterea în spațiu a energiei sub formă de unde, asociată propagării undelor (radiație ondulatorie) sau a particulelor (radiație corpusculară). În general caracterul corpuscular al radiației este asociat cu cel ondulatoriu. Astfel, radiația electromagnetică poate prezenta, pe lângă caracterul ondulatoriu de undă electromagnetică și un caracter corpuscular, de flux de fotoni.

radical, particulă (atom, moleculă, ion), caracterizat prin aceia că are un electron neîmperecheat (ca urmare a lipsei unui hidrogen din molecula unei hidrocarburi). De exemplu: $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_5$, $\cdot C_3H_7$.

rafinare, proces tehnologic de purificare sau de îmbunătățire a calității unui produs. Rafinarea poate fi fizică (prin procese de adsorbție, cu solvenți selectivi, etc.) și chimică, caz în care substanțele nedorite sunt transformate chimic (de ex. rafinarea produselor petroliere cu acid sulfuric, demercaptanizarea, hidrodesulfurarea etc.). Rafinarea produselor petroliere se face în scopul:

- micșorării: acidității (benzină, petrol lampant, motorină, uleiuri); cifrei de cocs (motorină, uleiuri); reducerii; corosivității (la produsele albe și uleuri); prevenirii formării gumelor (la benzine); prevenirii formării de compuși nocivi prin ardere (gaze lichefiate, benzine, petrol lampant, motorină, combustibili lichizi pentru focare); prevenirii înfundării ventilelor regulatoare (gaze lichefiate); prevenirii formării de vapori toxici (produse albe).
- îmbunătățirii: caracteristicilor de ardere, a culorii și stabilității; cifrei octanice; mirosului; punctului de coagulare.

Substanțele a căror îndepărtare sau transformare se ia în considerare în cursul rafinării sunt: compușii cu sulf (H_2S, CS_2, COS, RSH, tiofenul și omologii săi, R – S – R și R – S – SR; compușii cu oxigen (acizi alifatici, acizi naftenici, fenoli); compuși cu azot, bazici și neutri; metalele care constituie otrăvuri pentru anumiți catalizatori (V, Fe, Ti, As etc.); diferite hidrocarburi (diolefine, unele olefine și unele hidrocarburi aromatice); compuși cu masă moleuclară mare, cum sunt rășinile și asfaltenele [100].

rafinare cu acid sulfuric: proces de tratare chimică a unor fracții petroliere în scopul îndepărtării unor compuși nedoriți. A reprezentat unul din procesele clasice de rafinare și într-o anumită etapă, cel mai des răspândit. Reactivitatea acidului sulfuric față de unii constituenți ai distilatelor brute scade de regulă în următoarea ordine: compuși bazici ai azotului > rășini și asfaltene > hidrocarburi nesaturate > hidrocarburi aromatice > acizi naftenici. La rafinarea obișnuită iau naștere în special esteri, acizi insolubili, care trec în gudroane. Rafinarea produselor petroliere se face cu proporții variabile de acid, în funcție de natura produsului tratat. Rafinarea depinde mai ales de următoarele variabile: 1) concentrația acidului; 2)proporția de acid; 3) temperatura de tratare; 4) timpul de contact; 5) modul de contactare cu acidul [100].

rafinare prin contactare pe pachete din fibre, gazele și produsele petroliere ce conțin diferite substanțe impurificatoare pot fi tratate, folosind pachete din fibre de diferite compoziții (în funcție de compușii impurificatori) brevetate de firma Merichem Co. S.U.A. În figura 216 este dată schema unei instalații de rafinare folosind pachete din fibre.

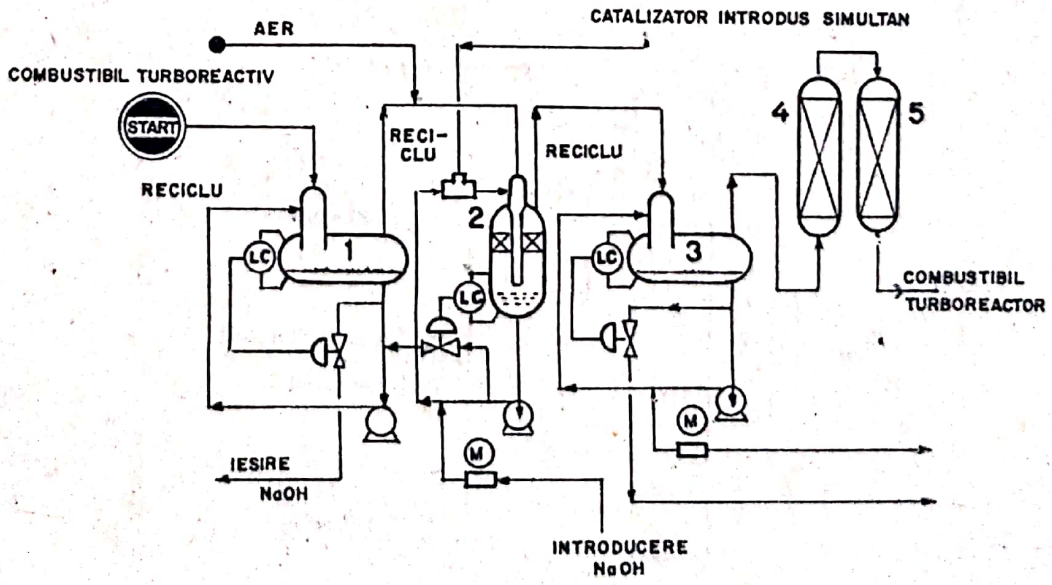


Fig. 216. Schema instalației de rafinare cu pachete din fibre (Licență Merichem Co.)
Legendă: 1-vas de alimentare; 2-vas de contactare cu pachete din fibre; 3-vas separator de leșii; 4,5-adsorbere pentru reținerea urmelor de leșii.

Scanned with OKEN Scanner

rafinării de petrol, unități cu profil complex în care se prelucrează țiței, și după posibilități gazolină, în vederea producerii de produse petroliere, materii prime pentru chimizare ș.a. În lume există 706 rafinării cu o capacitate totală de prelucrare de $3.655 \cdot 10^6$ tone/an(pe primul loc în lume se situează SUA care prelucrează 928 milioane tone de țiței/an în 273 de rafinării. Pe locul doi se situează Japonia cu o capacitate de prelucrare de 278 milioane de tone/an și cu 46 de rafinării. Pe locul trei se situează Rusia cu capacități de prelucrare de cca 260 mil to/an si cu 30 de rafinării. România ocupă locul 19 în lume cu capacități de prelucrare de 34 mil tone/an. În tabelul 221 sunt date capacitățile de prelucrare ale rafinăriilor din România și indicii Nelson de complexitate al acestora.

Tabelul 221. **Capacitățile de prelucrare și indicii Nelson de complexitate ale rafinăriilor din România.**

Rafinăria	Țiței prelucrat 10^5 t_o/an	Indicele Nelson
ARPECHIM - Pitești	6,5	6,5
ASTRA - Ploiești	2,1	4,52
LUBRIFIN - Brașov	– (prelucrează fracții de uleiuri distilate)	
PETROBRAZI	7,5	7,17
PETROMIDIA	4,8	10,7
PETROTEL - Ploiești	5,1	6,15
Rafinăria DĂRMĂNEȘTI	1,1	3,5
RAFO - Onești	5,3	7,31
Steaua Română - Câmpina	0,4	5,49
Petrol sub S.A. Suplacu de Barcău	0,4	2,5
VEGA - Ploiești	0,8	1,90

În profilul rafinăriilor există procese fizice și chimice, începând cu desalinarea țițeiului, cu distilarea primară și în vacuum și continuând cu procese secundare de prelucrare termo-catalitică pentru producerea combustibiilor, uleiurilor, hidrocarburilor cu diverse utilizări. Schemele de prelucrare diferă de la rafinărie la rafinărie în funcție de calitatea țițeiului ce se prelucrează și de produsele ce se obțin. Principalele scheme tipice de prelucrare a țițeiului în rafinării sunt: Rafinării cu profil de combustibili (în diferite alternative: cu producție de cocs, cu poducție de bitum etc.). În figurile 217 și 218 se prezintă schemele de flux ale unor rafinăii cu profil de combustibili și poductie de cocs, respectiv de bitum; rafinării cu cogenerare de energie, recomandate pentu situațiile în care rafinăria este amplasată într-o zonă în care energia temică și electrică sunt insuficiente și combustibilii reziduali sunt disponibili; rafinăriile care au în profil procese de conversie (în care produsele reziduale se supun prelucrării în instalatii termocatalitice pentru maximizarea valorificării țițeiurilor); rafinării cu profil de combustibil și uleiuri; rafinării cu profil complex.

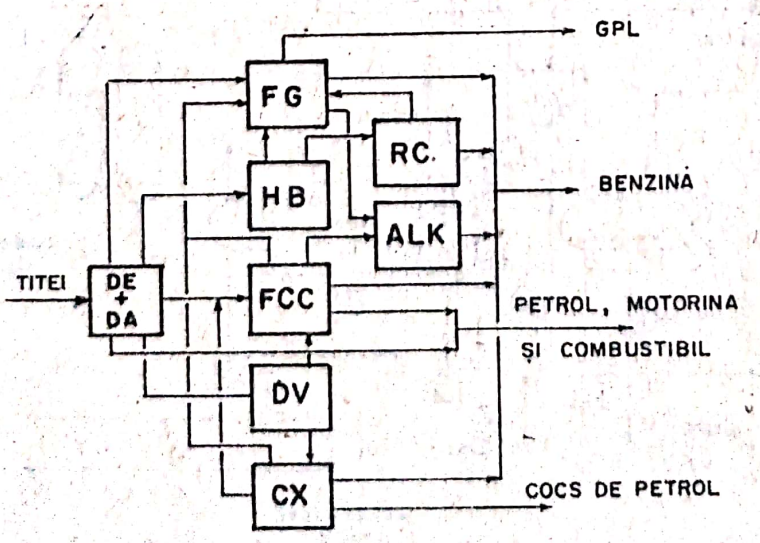


Fig. 217. Schema de flux a unei rafinării cu profil de combustibili și producție de cocs.

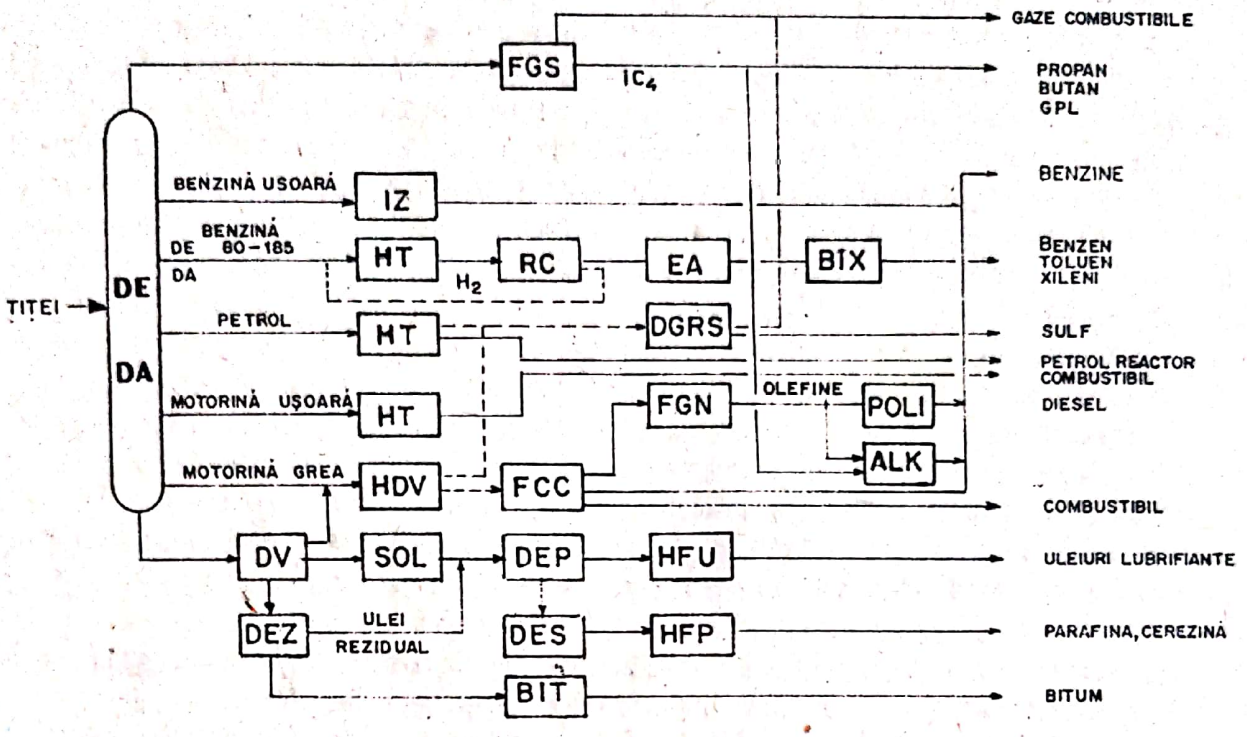


Figura 218. Schema de flux a rafinăriilor cu profil de combustibili si productie de bitum.

Simboluri pentru instalațiile din rafinării : DE - Desalinare electrică; DA - Distilare atomosferică; FG - Fracționare gaze; HB - Hidrotratare benzină; FCC - Cracare catalitică fluid; DV - Distilare în vacuum; CX - Cocsare întârziată; ALK - Alchilare (HF acid fluorhidic); HPM - Hidrofinare petrol motorină; RV - Reducere de vâscozitate; RS - Recuperare sulf; DS - Desulfurare; MTBE - Metil tertiar butil éter; Fc H_2 - Fabrică de hidrogen; IZ - Izomerizare; HT - Hidrotratare; DGRS Desulfurare gaze și recuperare sulf; POLY - Polimerizare; SOL - Solventare; DEP - Deparafinare; DEZ - Dezasfaltare; HFU - Hidrofinare uleiuri; HFP - Hidrofinare parafină; BIT - Bitum.

În tabelul 222 sunt date limitele de profit ale rafinăriilor din Europa din 1994-1995 și cele prognozate pentru 1996-2000.

Tabelul 222. **Limite de profit ale rafinăriilor din Europa, în dolari SUA/m.c. de țiței prelucrat.**

Amplasarea/procesele din profil	Limitele de profit în dolari SUA/mc țiței						
	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
în N.V. Europei							
din procese de conversie	8.051	8.177	10.693	11.951	13.838	15.096	16.354
din R.C.	0.629	0.629	0,629	0.000	0.629	0,629	0.629
din distilare	2.705	1.887	1.887	2,516	4.403	5.661	6.29
complex	11.385	10.693	13.21	14.476	18.87	21.386	23.273
la Marea Mediterană							
din procese de conversie	14.467	12.58	15.096	16.983	18.87	20.128	21.368
din R.C.	1.887	0.629	0,629	0.629	1,258	1,258	1,258
din distilare	(1.510)	(1.887)	(1.887)	(1,887)	0.000	1,572	3,145
complex	14.844	11.322	13.838	15.725	20.128	22.958	25,789
medie în Europa							
din procese de conversie	11.259	10.378	12,894	14,476	16,354	17,612	1128,87
din R.C.	1,258	0,6229	0.629	0,314	0,9435	0,9435	0,9435
din distilare	0.629	0.000	0,000	0,314	2,201	3,648	4,717
complex	13.146	11.007	13.523	15.096	19.499	22.204	24.531

În fig. 206 se prezintă schema de prelucrare complexă a țițeiului în care sunt incluse: instalații de alchilare, de poducere a metil terțiar butil eterului, de separare a izopentanului, pentru asigurarea unor cantități maxime de componenți pentru prepararea benzinelor premium, ecologice. Instalațiile de desulfurare și tratare a fracțiilor distilate medii, asigură condițiile necesare încadrării în noile standarde pentru petroluri, motorine și combustibili lichizi. În cadrul rafinăriilor cu profil de combustibili și uleiuri, păcura rezultată de la distilarea atmosferică a țițeiului este distilată în vacuum pentru obținere de uleiuri distilate, care se supun în continuare extracției selective, deparafinării, hidrofinării și aditivării. În schemele de flux a acestor rafinării, în afara instalațiilor din profilul rafinăriilor cu profil de combustibili intră și instalațiile din profilul blocurilor de ulei (v. blocuri de ulei). În cadrul combinatelor petrochimice în afara instalațiilor din profilul rafinăriilor mai există instalații de piroliză, instalații pentru valorificarea etilenei, propilenei, butenelor, hidrocarburilor aromatice, până la instalații pentru fabricarea cauciucurilor, fibrelor sintetice, maselor plastice, îngrășămintelor. Profilul unei rafinării se stabilește pe baza unor studii de profil și amplasament care să asigure o valorificare maximă a materiilor prime. În profilul rafinăriilor cu cogenerare, reziduul de vacuum este supus dezasfaltării în regim de operare astfel ales, încât să se obțină 70% ulei dezasfaltat. Uleiul dezasfaltat împreună cu motorina grea de distilare atmosferică și cu distilatul de vacuum sunt supuse desulfurării, după care constituie materia primă pentru cracarea catalitică fluid (FCC). Reziduul de la dezasfaltare este gazeificat într-un sistem combinat astfel conceput încât să se producă abur, energie și hidrogen, necesar hidrodesulfurării distilatelor grele. În schemele de prelucrare a rafinăriilor care prelucrează țițeiuri sulfuroase, se prevăd instalații de desulfurare catalitică cum sunt: hidrofinare, hidrodesulfurare, hidrotratare și instalații de desulfurare a gazelor (ca desulfurarea cu amine, cu diferiți absorbanți sau adsorbenți). Multe dintre rafinăriile din țara noastră funcționează sub capacitățile de proiect, ceea ce influențează negativ performanțele tehnico-economice, mai ales în cazurile în care se funcționează sub 75% din capacitate. În SUA capacitățile de prelucrare a rafinăriilor se folosesc în proporție de 92%. [135]. Cererile de produse petroliere în continuă creștere vor conduce la creșterea gradului de utilizare al capacității rafinăriilor din SUA și Europa care la nivelul anului 2000 se prognoza a ajunge la 105%.

randament, raportul dintre valoarea unei mărimi (energie, masă, putere) obținută în urma unui proces fizic, chimic etc. și valoarea inițială intrată în proces (respectiv raportul dintre energia utilă "Eu" sau puterea utilă "Pu" produse de un sistem și energia consumată "Ec" sau puterea consumată "Pc" de sistem) $\eta = \frac{Eu}{Ec} = \frac{Pu}{Pc}$; în toate procesele randamentul are o valoare subunitară din cauza pierderilor din sistem. În cazul în care randamentul se exprimă în procente, valoarea subunitară se înmulțește cu 100.

raze alfa (α), radiații invizibile emise de elemente radioactive, compuse din atomi de heliu dublu ionizați. Au viteze de 10^4 km/s și o putere relativ mică de pătrundere. Sin. radiații alfa (α).

raze beta (β), radiații invizibile, emise de elemente radioactive, compuse din electroni sau din pozitroni. Au viteza de 20000 - 300000 km/s și au o putere mare de pătrundere. Sin. radiații beta (β).

raze canal, flux de particule încărcate pozitiv ce traversează canalele prevăzute în catodul unui tub în care au loc descărcări electrice în gaze. Sunt provenite din atomii gazului supus descărcărilor electrice. Sin. radiații canal.

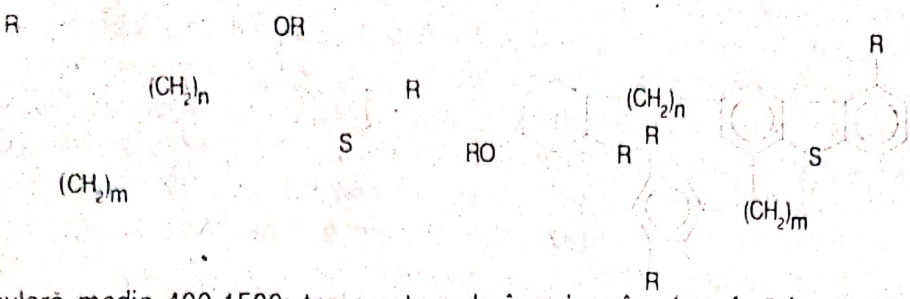
raze catodice, flux de electroni care pornesc de la catodul unui tub în care se produc descărcări electrice, în gaze rarefiate. Particulele care alcătuiesc aceste raze sunt electronii. Ating viteze de 30 000 - 100 000 km/s. Sin. radiații catodice.

raze gama (γ): unde electromagnetice, de lungime de unde foarte mică, mai mică decât aceea a razelor X, produse în timpul dezintegrării elementelor radioactive.

raze Röntgen (raze X). Unde electromagnetice asemănătoare cu lumina vizibilă, dar cu lungimi de undă mult mai mici. Se produc când razele catodice (fluxul de electroni) se lovesc de un obstacol. (Fasciculul de raze X se obține în tuburi de descărcare electrică în vid, în care razele catodice lovesc un anticatod - dând naștere razelor X).

rășini petrolifere, heterocompuși cu masă moleculară mare (cicluri aromatice, naftenice și heterocicluri legate prin punți alifatice relativ scurte cu substituenți alifatici în ciclu). Se dau câteva structuri de rășini:

Scanned with OKEN Scanner



Masa moleculară medie 400-1500; temperatura de înmuiere în atmosferă inertă 35-90°C, densitate ~1 g/cm³;. Conținutul de rășini în țiteiuri variază între 1-20%. Compoziția elementară (%): C(78-88), H (8-10), S (1-10), O (1-8). N până la 2. în cantități infime sunt prezente unele metale ca V, Ni. Fe. Cu. Co, Cr, Na, Ca, Mo. Al s.a. Rășinile petroliere se oxidează ușor în aer. la temperaturi joase.

rășini schimbătoare de anioni, polimeri sintetici de tip rețea, capabile să schimbe anionii în contact cu soluțiile de electroliți. În matrița rășinilor schimbătoare de ioni există carcase în care sunt fixate sarcini electrice pozitive, care se compensează cu anionii mobili care participă la schimbul ionic. Conțin grupe amine (rășinile cu capacitate de disociere redusă și medie), grupe de amoniu, piridine, fosfor, cele secundare, sau/și grupe sulfonice cele tertiare. După structură există rășini cu micropori sau geluri și rășini cu macropori. Capacitatea de schimb a rășinilor schimbătoare de ioni este cuprinsă între 0,75-2,6 mg echivalent /ml.

rășini schimbătoare de cationi, polimeri sintetici tip rețea capabili să schimbe cationii din apă și din soluții de electroliți. În matrița polimerilor există fixate grupe capabile să disocieze în polianioni și să-și compenseze sarcina cu cationi mobili ca de exemplu:

$$R\ SO_3H \rightleftharpoons R\ SO_3^- + H^+$$

Aciditatea rășinilor este exprimată prin valoarea pKa. Există următoarele grupe de rășini schimbătoare de cationi: grupa SO_3H (pKa 1 - 2), grupa —P(O)(X)OH, în care X = H, OH, R, OR; R - grupă organică, sau o altă grupă oarecare (pKa 3 - 4.5) pentru $P(O)(OH)_2$ (pKa 8-10), rășinile din grupa- COOH, ArOH, ArSH, $Ar(OH)_2$ (pKa 5-10). Stabilitatea termică a rășinilor cu grupele $P(O)(OH)_2$ este până la temperaturi de 150-175°C, cu grupele SO_3H - până la 120-150°C, cu grupele – COOH, 130-160°C. Se foloses : la dedurizarea apei (de asemenea împreună cu rășinile schimbătoare de anioni); în calitate de catalizatori acizi, etc.

Tabelul 223. **Clasificarea rășinilor schimbătoarelor de ioni.**

Rășini schimbătoare de cationi	Grupa schimbătoare	pKa	Rășini schimbătoare de anioni	Grupa schimbătoare	pKa
puternic acidă	SO_3H	1-2	bază puternică	NH_4OH $N(R)_3C_2H_4OH$	1-2
mediu acidă	$-P(O)(R)OH$	3-5	mediu și slab bazice (în funcție de grupa înlocuitoare)	N NH_2, NH_3R, NR_2	4-10
slab acida	$COOH$	5-7			
	OH	10-11			
	SH	11			

Principalele caracteristici ale rășinilor cu macropori: Volumul porilor 0,2-1 cm^3/g; suprafață specifică 30-400 m^2/g, raza porilor 5-60 nm

reactant, substanță care participă la o reacție chimică.

reactiv, substanță sau amestec de substanțe care dă o reacție caracteristică (de precipitare, de culoare, etc.) cu o anumită substanță.

reactivare catalizatori, refacerea acidității, redistribuirea elementului activ (în cazul catalizatorilor pe bază de platină, a platinei), îndepărtarea impurităților metalice cu degajarea corespunzătoare a suprafeței active a catalizatorului.

Scanned with OKEN Scanner

reactoare, aparate tehnologice, de diverse construcții speciale, în care au loc reactiile chimce specifice fiecărui proces. În cazul proceselor catalitice există reactoare pentru reacțiile omogene (V. alchilarea olefinelor cu izobutan) și reactoare pentru procese catalitice heterogene ca de exemplu: reactoare cilindrice verticale cu strat fix de catalizator și cu circulație longitudinală a efluentului; reactoare cilindrce verticale cu straf fix de catalizator și cu circulație radială a efuentului; reactoare cilindrice verticale cu strat pseudofluidizat de catalizator; reactoare cu pat mobil de catalizator pentru instalații de: reformare catalitică, ciclizare, etc.; reactoare cu regenerarea continuă a catalizatorului; reactoare cu pat de catalizator fluidizat (v. cracare catalitică). În figurile 219 A.B.C.D si E sunt date schemele unor reactoare.

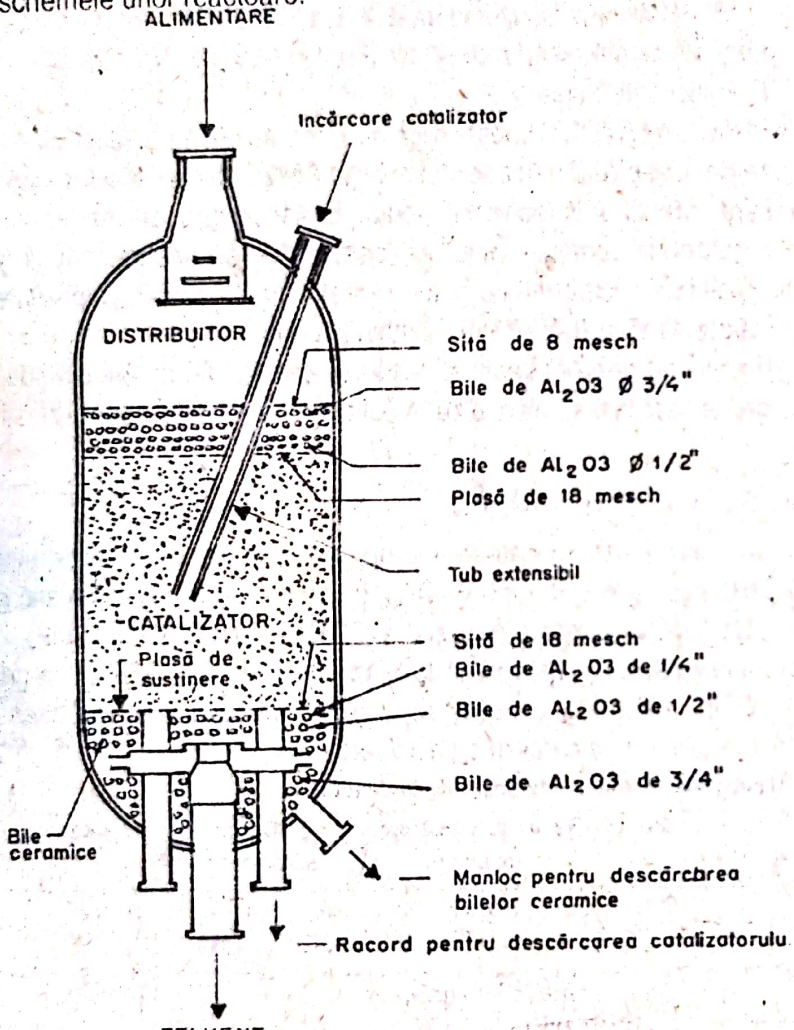


Fig. 219 A. Schema unui reactor cu strat fix de catalizator și circulație longitudinală a efluentului

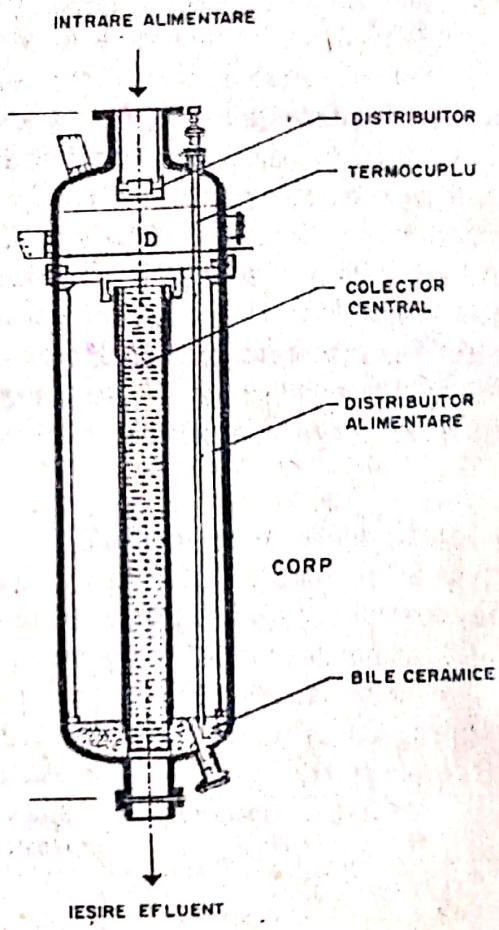


Fig. 219 B. Schema unui reactor cu circulație radială a efluentului

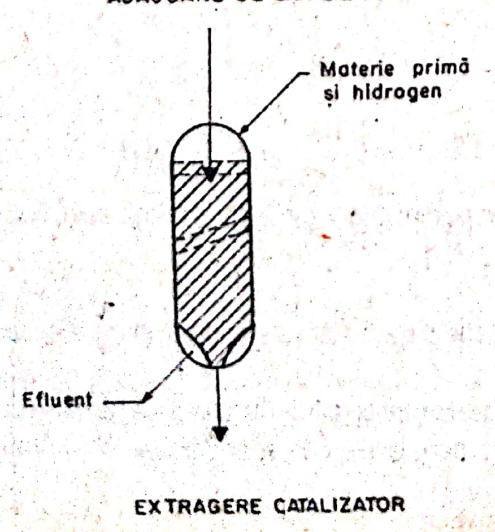


Fig. 219 C. Schema uniu reactor cu circulatia catalizatorului

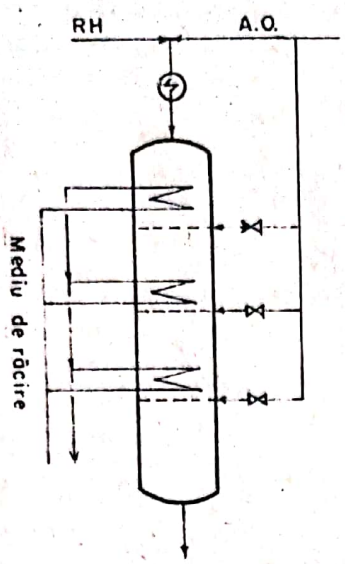


Fig. 219 D . Schema unui reactor cu răcire bruscă

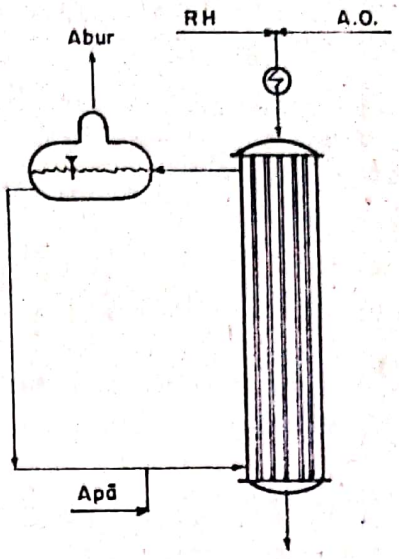


Fig. 219 E. Schema unui reactor cu generare de abur

– AO - Agent de oxidare

reactoare diferențiale sunt acele reactoare în care viteza de reacție este considerată constantă și se exprimă printr-o valoare medie.

reactoare integrale sunt acele reactoare în care variația vitezei de reacție este deosebit de mare, caz în care metodele de analiză necesită integrarea ecuației de viteză pentru condițiile de curgere prin reactor (în cazul analizei integrale)

reactor nuclear, instalație complexă care funcționează pe seama energiei nucleare dezvoltate în reacția controlată de fisiune în lanț a unor izotopi reactivi grei (de ex. $^{233}_{92}U$, $^{235}_{92}U$, $^{238}_{92}U$)

reacție catalitică, reacție chimică la care, în afară de reactanți, participă și o substanță străină, catalizatorul, a cărei prezență coboară bariera energetică a sistemului, modificând viteza de reacție a procesului.

reacție chimică, proces în care una sau mai multe substanțe chimice, în anumite condiții de presiune, temperatură și concentrație, se pot transforma în alte substanțe diferite de cele inițiale. Pentru transformările compușilor organici se disting: reacții de substituție (electrofile, nucleofile, radicalice), reacții de adiție (electrofile, nucleofile, radicalice) reacții de eliminare și reacții de transpoziție (cu schimbarea poziției unor atomi, grupări funcționale, sau radicali, în molecula inițială).

reacție endotermă, reacție chimică ce are loc cu absorbția unei cantități de căldură Q. De ex. descompunerea termică a carbonatului de calciu:

$$CaCO_3 + Q \rightarrow CaO + CO_2$$

Cantitatea de căldură care se absoarbe depinde de natura substanțelor care se transformă.

reacție exotermă, reacție chimică ce are loc cu degajarea unei cantități de căldură Q. De ex. descompunerea apei de către un metal alcalin:

$$2\,H_2O + 2\,Na \rightarrow 2\,NaOH + H_2 + Q$$

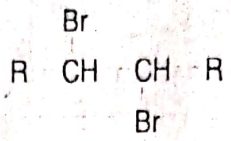
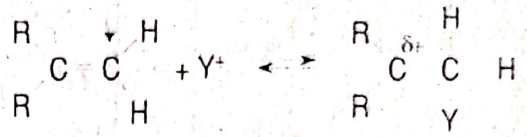
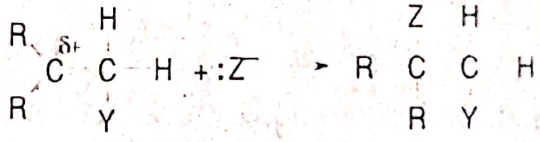
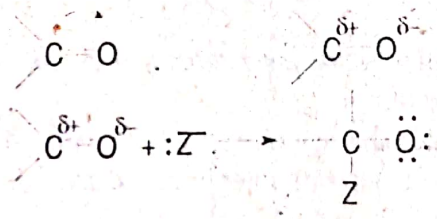
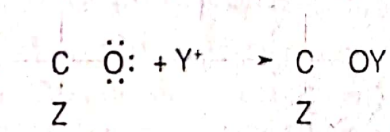
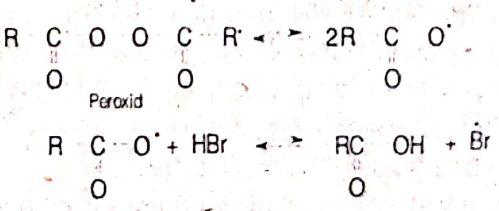
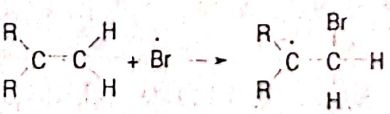
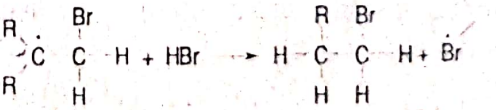
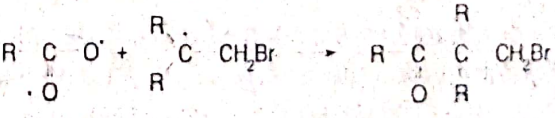
Cantitatea de căldură care se degajă depinde de natura substanțelor care se transformă.

reacție fotochimică, reacție chimică ce decurge sub influența radiațiilor electromagnetice cu lungimi de undă situate în regiunea vizibilă și ultravioletă a spectrului, de la 2000 la 8000 Å. De ex.: fotosinteza, reacțiile radicalice de substituție sau de adiție, reacțiile înlănțuite etc.

reacție heterolitică, reacție chimică caracterizată prin desfacerea unei legături covalente, cu repartizarea dubletului electronic de legătură numai la unul dintre partenerii inițiali. De ex. molecula AB se poate scinda heterolitic, cu formarea fragmentelor A și B cu caracter de criptoioni (particule intermediare, de natură ionică). În tabelul 224 se prezintă principalele reacții și mecanismele acestora.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 224. **Principalele reacții și mecanismele acestora**

reacția	constă din:	exemplu
adiție	moleculele scindate în perechi de fragmente, se fixează la atomii legați prin legături multiple Ex. Fixarea bromului de o alchenă	
adiție electrofilă	fixarea succesiv a fragmentelor prin intermediul heterolizei unui dublet de electroni π sub influența mediului de reacție, cu polarizarea atomilor de carbon și a dublei legături	
	a doua etapă a procesului constă în stabilizarea carbocationului care a luat nastere.	
adiție nucleofilă	legătura multiplă suferă o polarizare orientată datorită vecinătății cu anumite grupări activante sau datorită caracterului său eterogen	
	cea de-a doua etapă a adiției	
adiție radicală	homoliza dubletului de electroni π, provocată de apariția în sistem a radicalilor sau a atomilor liberi. În continuare radicalii atacă molecula hidracidului	
	etapa de propagare în care radicalii formați atacă molecula substratului cu formarea unui nou radical;	
	-noul radical se stabilizează pe seama unei molecule de hidracid	
	-ultima etapă de întrerupere a lanțului ca urmare a întâlnire a doi radicali	
alchilare	introducerea unui radical alchil într-o moleculă organică. Ca agenți de alchilare se folosesc halogenuri sau sulfați de alchil pentru alchilarea la oxigen și azot și alchene sau derivați halogenați în prezența cloruri de aluminiu anhidra (catalizator Friedel Crafts) pentru alchilarea nucleului aromatic.	
autooxidare	o substanță oarecare se combină cu oxigenul molecular la temperatura obișnuită (fără flacără).	

Scanned with OKEN Scanner

ciclizare	o substanță cu structură liniară se transformă într-o substanță ciclică.În cazul hdrocarburilor în care ciclizarea este urmată de dehidrogenarea cicloparafinei, reacția se numește de dehidrociclizare. Ciclizarea n parafinelor are loc în prezența catalizatorilor și la temperaturi de > 390°C. La presiune constantă, cu cât temperatura este mai ridicată cu atât conversia crește. Conversia hidrocarburilor parafinice în hidrocarburi aromatice scade cu creșterea masei moleculare a alcanilor.
condensare	stabilirea unor noi legături între atomi aparținând unor molecule diferite
copolimerizare	unirea a cel puțin două tipuri de monomer
cuplare	între sărurile de diazoniu și fenoli sau amine aromatice rezultând un colorant azoic
deplasare	deplasarea unui element din combinația lui de către un alt element
diazotare	formarea unei sări de diazoniu (reacția între amine primare aromatice și acid azotos)
disproportionare	obținerea din perechi de particule (ioni, molecule, radicali liberi) de aceiași specie, a două specii chimice noi
dublu schimb	formarea a două substanțe noi din două substanțe inițiale
eliminare	formarea unei legături multiple prin eliminarea intermoleculare din poziții învecinate (1-2 a unei grupări funcționale polare si a unui atom de hidrogen)
esterificare	obținerea unui ester prin reacția dintre un alcool și un acid carboxilic sau un derivat funcțional al său (esteri organici).
hidroliză	descompunerea cu ajutorul apei în mediu acid sau bazic a derivaților funcționali și în general, a produșilor rezultați din reacții de condensare însotite de eliminare de apă.
neutralizare	între un acid și o bază, cu formarea unei sări și a apei. (reacție exotermă).
oxido-reducere	transferul de electroni de la un atom sau ion la altul cu modificarea stărilor de oxidare
policondensare	formarea unor produși macromoleculari pe calea unei reacții de condensare multiplicată de un număr "n", foarte mare.
polimerizare	formarea unor produși macromoleculari prin reacții de adiție a două sau mai multe molecule din hidrocarburi ce conțin nesaturate.
saponificare	hidroliza bazică a grăsimilor (obținerea săpunurilor).
substitutie electrofilă	atacul unui sistem aromatic de către un reactant electrofil cu eliminarea unui substituent oarecare (atom sau grupare funcțională). Substituentul eliminat pleacă cu deficit de electroni și este înlocuit de un altul, de asemenea deficitar în electroni (electrofil).
substitutie nucleofilă	înlocuirea unui substituent, care pleacă cu dubletul de legături cu un altul, ce posedă surplus de electroni. Noua legătură covalentă se formează cu dubletul electronic adus de reactant. (specifică sistemelor alifatice și aromatice).
transpoziție	schimbarea poziției unor atomi, grupări funcționale sau radicali, în molecula inițială.

rectificare, separarea pe baza diferenței de temperaturi de fierbere a componenților sau a unor grupuri de componenți care fierb într-un anumit interval de temperaturi (fracții) dintr-un amestec lichid omogen. Rectificarea are în vedere o separare cât mai corectă față de temperaturile reale de fierbere ale componenților.

recuperare sulf, proces de oxidare a H_2S în sulf elementar. În fig. 220 se prezintă schema instalației Claus de recuperare a sulfului.

Reacțiile care stau la baza procesului Claus sunt: în prima etapă are loc o oxidare totală prin flacără liberă, în care o treime din hidrogenul sulfurat este oxidat la SO_2, iar în a doua etapă hidrogenul sulfurat nereacționat este convertit pe un catalizator selectiv pentru producere de sulf elementar.

$$3\,H_2S + \frac{3}{2}\,O_2 \xrightarrow{950\text{-}1200\,^{\circ}C} SO_2 + 2\,H_2S + H_2O + 520\ kJ$$

$$\downarrow \text{ catalizator, } 170\text{-}370\,^{\circ}C$$

$$\frac{3}{x}\,Sx + 2H_2O + 93\ kJ$$

Sulful format în prima fază este recuperat înainte de fazele reactive.

Scanned with OKEN Scanner

Funcțiile cuptorului cu topire reactivă (proiectat pentru a lucra în domeniul 1000-1500°C) sunt:
-să ardă o treime din H_2S la SO_2 pentru a asigura desfășurarea reacțiilor ce au loc în continuare.
-să producă sulf elementar direct prin oxidarea parțială a H_2S.
-să distrugă orice contaminanți din fluxurile de alimentare (nu este permisă trecerea contaminaților nearși spre convertoarele catalitice).
Timpul de ședere în cameră este de 0,7 la 1,5 secunde. Gazele arse trec prin generatorul de abur cu temp. de cca 1000°C, generând abur de înaltă presiune. Principala variabilă de control în instalațiile de recuperare sulf este raportul de aer și gaz acid. Cu cât este mai eficientă instalațdia cu atât este mai important controlul aerului.

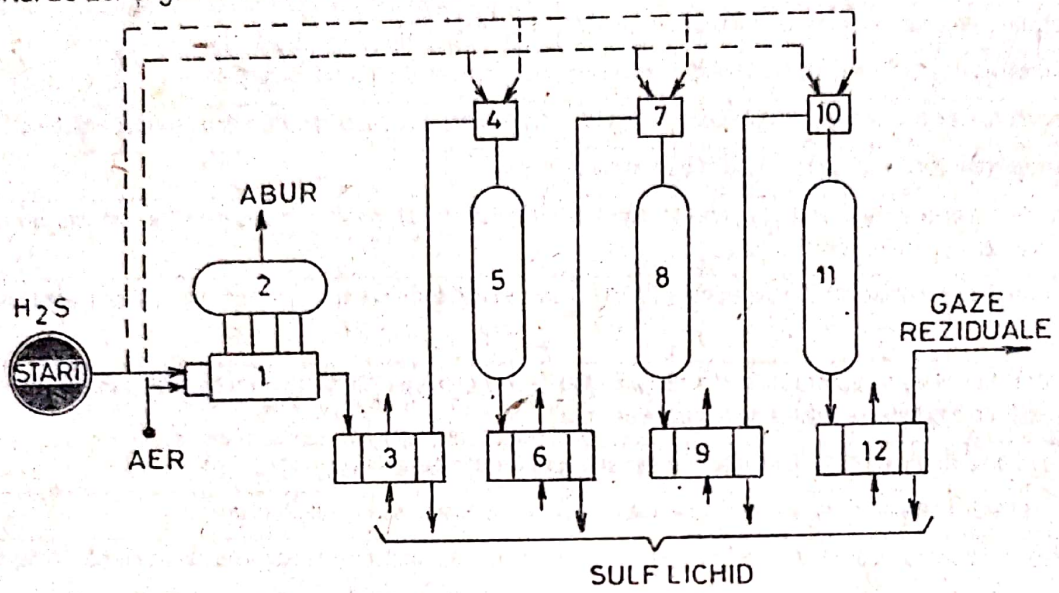


Fig. 220. Schema instalației Claus într-o singură treaptă
Legendă: 1-soba Claus; 2-generator de abur; 3,6,9,12-condensator sulf; 4,7,10-arzătoare în linie sau încălzitoare suplimentare; 5,8,11-reactoare

redox, proces bazat pe reacții redox prin care hidrogenul sulfurat se transformă în sulf, corespunzător a două reacții de oxidare-reducere. În cazul procesului "Sulf Ferox" (bazat pe reacții redox) are loc o primă reacție în care ionul de fier trivalent este redus la bivalent - hidrogenul sulfurat - fiind transformat în sulf elementar conform reacției:

$$2\ Fe(III)L + H_2S \rightarrow 2\ Fe(II)L + S^0 + 2\ H^+ .$$

în care: "L" reprezintă agentul organic ligant (chelat) care crește solubilitatea fierului (care trece în soluție la nivel de 1 la 3% gr.). Această reacție este rapidă și ireversibilă. Cea de-a doua reacție este de reoxidare a Fe(II) rezultat din prima reacție.

$$2\ Fe(II)L + 1/2\ O_2 + 2\ H^+ \rightarrow 2\ Fe(III)L + 2\ H_2O$$

După regenerarea completă, chelatul de fier în soluție este recirculat la secția de absorbție. reactia globală a procesului este:

$$H_2S + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O + S$$

Sulful elementar format în proces este filtrat printr-un filtru cu turtă umedă [60].
reducători, reactivi (atomi, molecule, ioni), care în reacțiile de oxidare-reducere sunt donori de electroni.
reducerea se definește ca preluarea unuia sau mai multor electroni de către un atom, ion sau moleculă (definiția mai veche: reducerea este pierderea de oxigen). Exemplul unei reacții de reducere:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu\ [68]$$

reducerea de vâscozitate, proces de cracare termică a reziduurilor de la distilarea în vacuum a păcurii în scopul reducerii vâscozității acestora și producerii combustibililor lichizi pentru focare. Procesul are loc în fază lichidă, în condiții de temperatură 440-500°C; și presiune de 0,5-3,0 MPa. Principalele reacții sunt de rupere a lanturilor

Scanned with OKEN Scanner

parafinice si a hidrocarburilor cicloparafinice cu formare de gaze, benzină și a unor fracții lichide cu interval de distilare 200-450°C. Gazele și benzina rezultate sunt de 7-12% gr. Fracția care distilă peste 200°C reprezintă combustibilul lichid pentru focare (randament de cca 90%). În fig. 221 este dată schema instalației de reducere a vâscozătății.

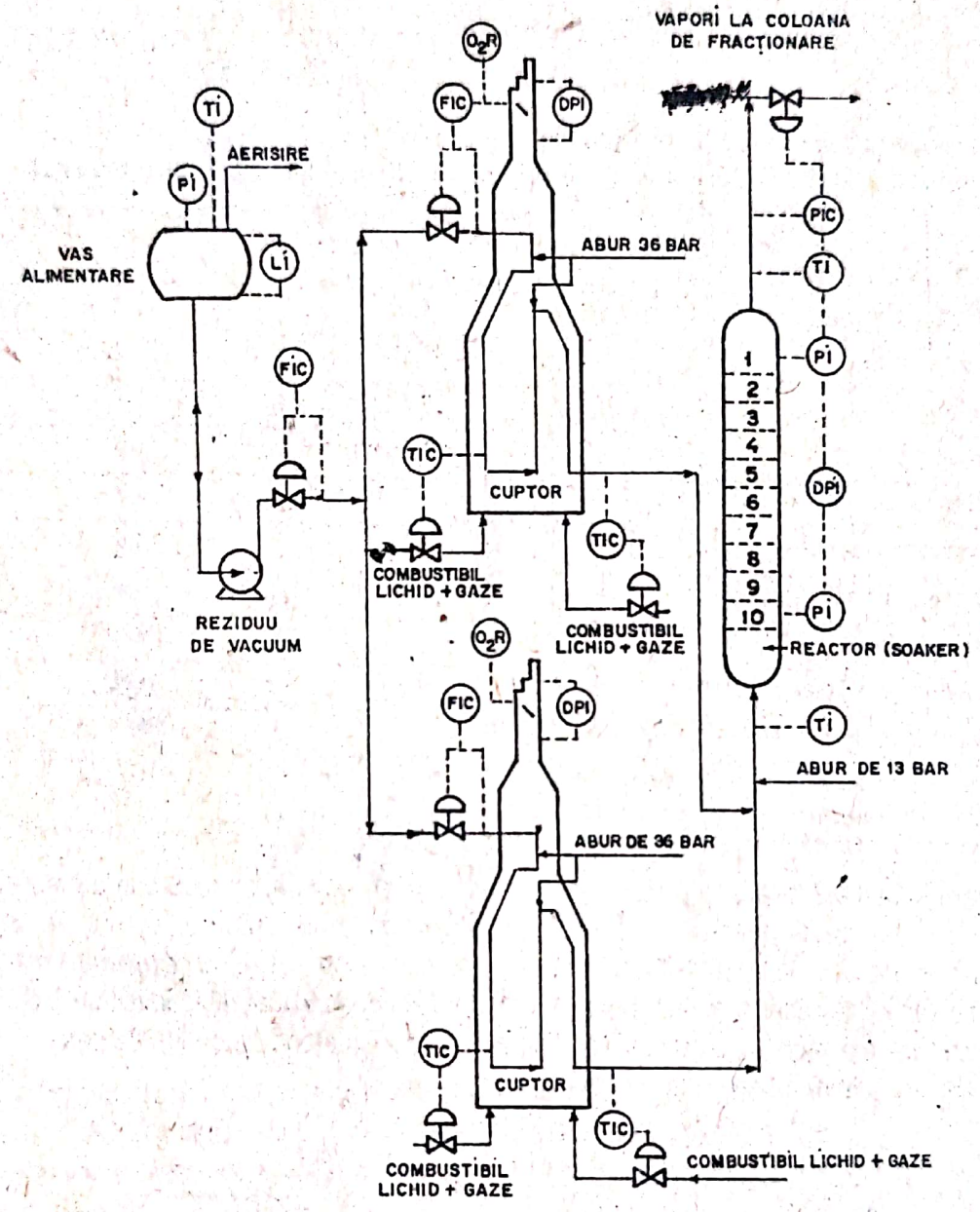


Fig. 221. Schema de flux a instalației de reducere a vâscozității

reformare, ansamblu de procedee tehnice, termice sau catalitice prin care fracțiuni de benzină de distilație atomosferică sunt transformate în benzine superioare (cu COR ≥ 92).

reformare catalitică, (R.C.), proces termo-catalitic prin care benzine hidrofinate (cu interval de distilare cuprins de regulă între 85-185°C), având un conținut de hidrocarburi N + 2 A > 50% vol, un conținut de sulf de max 2 ppm, de azot de max. 1 ppm, de apă de max 5 ppm) sunt transformate în benzine cu cifre octanice COR 100 sau în hidrocarburi aromatice. Principalele reacții care au loc în cazul reformării catalitice a benzinelor sunt[54; 55; 98]: dehidrogenarea hidrocarburilor cicloparafinice; dehidrociclizarea normal parafinelor; izomerizarea normal-parafinelor; regimurile tipice de operare ale instalațiilor de reformare catalitică sunt date în tabelul 225.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 225. **Regimuri de funcționare pentru diferite tipuri de instalații de R.C.**

	instalații ce folosesc catalizatori monometalici	instalații cu catalizatori bimetalici, semiregenerative	instalații cu regenerarea continuă a catalizatorului
temperatură °C	500-510	500-520	520-530
presiune bar	25-35	15	3,5
viteză volumară	2-3	2	2-2,4
ratia H_2 : HC	6-8	6	3-1,6

Analizele tipice ale efluentului de la R.C.sunt date în tabelul 226.

Tabelul 226. **Randamentele și unele caracteristici ale benzinelor obținute prin reformare catalitică.**

	semi-regenerativ (%gr)	regenerare continuă (%gr)
producția de hidrogen	1,1	3.0-3,6
producția de C_1	0,7	1,1
producția de C_2	2,6	1,2
producția de C_3	3,7	1,7
producția de iC_4	1,8	0,8
producția de nC_4	2,7	1,3
producția de iC_5	3,0	1,5
producția de nC_5	2.0	1,0
producția de C_{6+}	81	89
cifră octanică Researcl COR	95	100
total hidrocarburi aromatice	52-54	64-72
benzen în fracția C_5, %vol față de instalația ce funcționează în sistem semiregenerativ	bază	-5 – -19,5

În procesele de reformare catalitică la presiuni joase (3,5 bar) conversia în hidrocarburi aromatice crește pentru C_6 de la ~15% (în cazul proceselor semiregenerative) până la 36%, a C_7 de la 35% la 51% a metil-ciclopentanului de la 50% la 78%. Prăfuirea catalizatorului în instalațiile cu regenerare continuă reprezintă sub 0,02% gr din șarjea de catalizator pentru o perioadă de 3 ani de funcționare. Capacitatea medie a instalatiilor de reformare catalitică existente pe plan mondial este de 1,6 milioane tone/an. În fig. 222 este dată schema unei instalații de reformare catalitică semi-regenerativă.

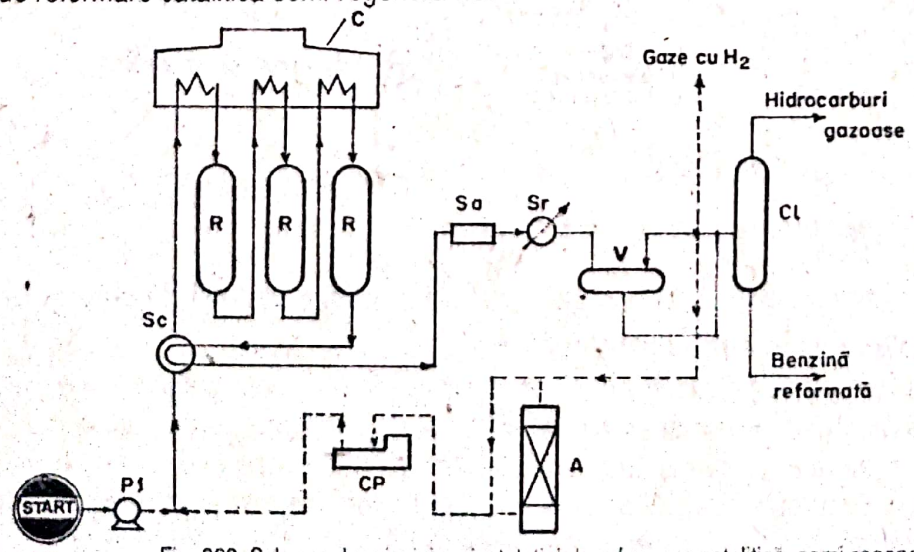


Fig. 222. Schema de principiu a instalației de reformare catalitică, semi-regenerativă.

Legendă: P1-pompă de alimentare; CP-compresor; Sc-schimbător de căldură; C-cuptor multicelular; R-reactoare; Sa-răcitor cu aer; Sr-răcitor cu apă; V-separator; CL-coloană de stabilizare; A-adsorbar pentru uscarea gazelor recirculate.

Scanned with OKEN Scanner

În figurile 223 și 224 sunt date schemele de flux ale instalațiilor de reformare catalitică cu regenerarea continuă a catalizatorului sub licență UOP și, respectiv, IFP.

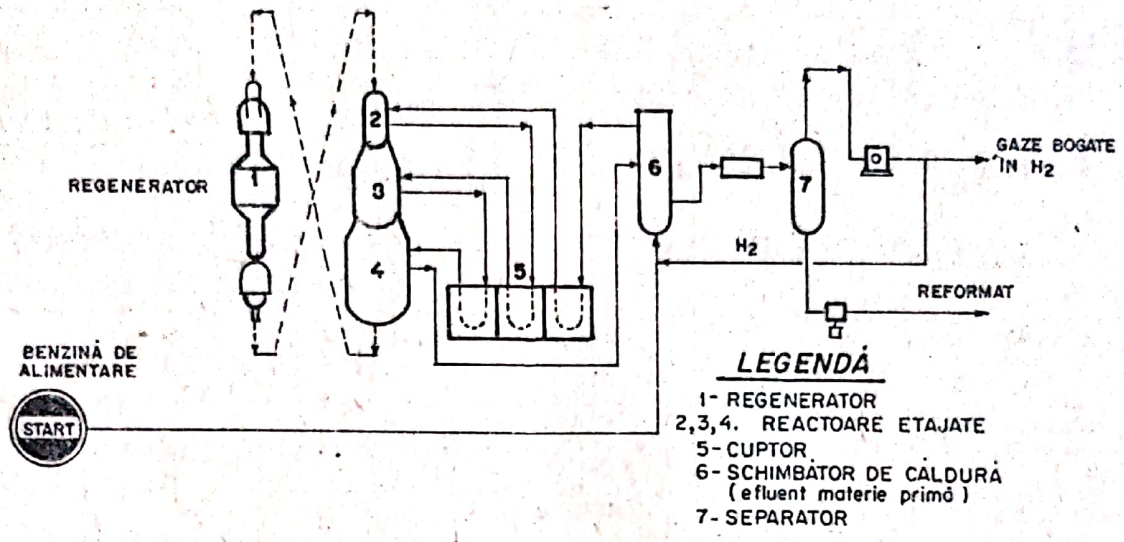


Fig. 223 Schema de flux a instalației de reformare catalitică cu regenerarea continuă a catalizatorului (Cycle Max regenerator - 1) sub licență UOP [52]

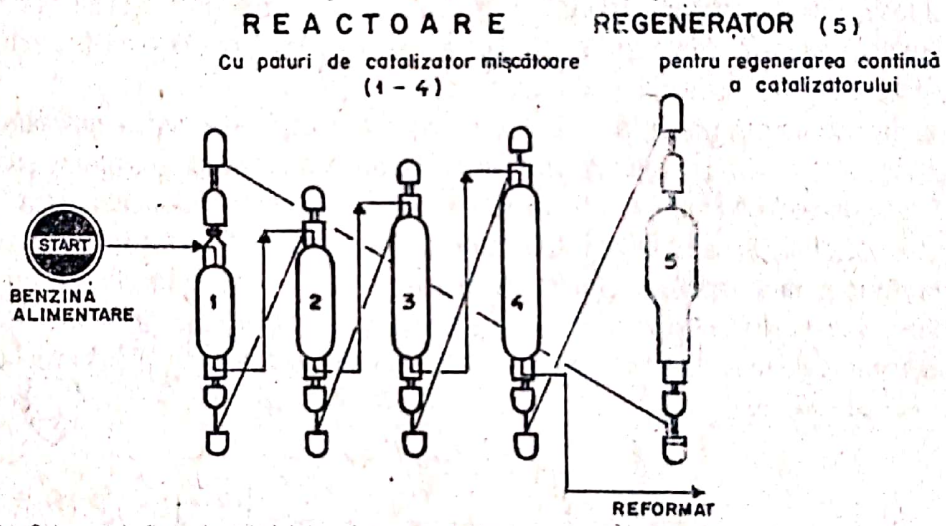


Fig. 224. Schema de flux a instalatiei de reformare catalitică cu regenerarea continuă a catalizatorului (Octanizing) sub licență IFP [52]

În tabelul 227 sunt dați parametrii tipici de operare, randamentele, consumurile de utilități și investițiile specifice pentru unele instalații de reformare catalitică cu regenerarea continuă a catalizatorului.

Tabelul 227. **Parametrii de operare, randamente și consumuri tipice de utilități (date de literatură).**

Parametri , randamente și consumuri tipice	Procesele IFP Prelucrare de benzină, 99 °C - 170 °C, din țiței arabian ușor		Procesare UOP - benzine din țiței de Orientul Mijlociu		
	convențional (12-25 bar)	Octanizing (3,5 bar)	semiregenerativ	cu regenerare continuă	presiunea scăzută și severitate ridicată
Alimentare					
densitate			0,743	0,743	0,752
inițial/final °C	90-170	90-170	93,3-193	93,3-193	93,3-193
P/N/A %vol			70/21/9	70/21/9	63,24/13
Regim de operare					
presiune kg/cm²	10-15	<5	13,7	3,5	3,5
catalizator			R-72	R-134	Seria R-130

COM	89	90,5			
COR	100	102	100	100	95
Randamente					
hidrogen, % gr	2,8	3,8	1,6	3,0	3,73
C_{5+}	83 %gr.	88 %gr.	77,5 %vol.	82,8 %vol.	84,4 %vol.
hidrocarburi aromatice %vol			46	57,5	54,0
Consumuri utilități					
combustibil 10^3 kcal/mc de materie primă		~ 408			
energie electrică kWh/mc		6,04			
abur înaltă presiune kg/mc		78,6			
apă demineralizată mc/mc		0,19			
azot mc/mc		0,6			
Investiția $/mc alimentare		9434		12850 (U.S Gulf Coast) 1996	

În ultimii ani au fost publicate rezultate privind reformarea catalitică în prezența catalatorilor de nichel erionit (Ni/H - erionit), în care se produce o hidrocracare selectivă a *n*-alcanilor cu o creștere a cifrei octanice, (cu 3-7 octani) comparativ cu procesele clasice de reformare catalitică [67].

refractometrie, metodă de analiză calitativă a substanțelor, bazată pe determinrea indicelui de refracție.

regenerare, procese de tratare a catalizatorilor, sitelor moleculare, diferiților adsorbanți și chimicale în vederea refacerii activității și refolosirii lor. În cazul sitelor moleculare și a adsorbenților pentru uscare, prin regenerare se îndepărtează apa adsorbită. În cazul tratării cu sodă (v. demercaptanizare) se regenerează soda uzată.

regenerare continuă a catalizatorului proces continuu de ardere a depunerilor de cocs, de refacere a aciditații și de redispersare a metalului activ pe suportul catalitic. (platina se păstrează intactă și este reactivată). În fig. 225 se prezintă schema de regenerare continuă a catalizatorului în procesul CCR sub licenta UOP.

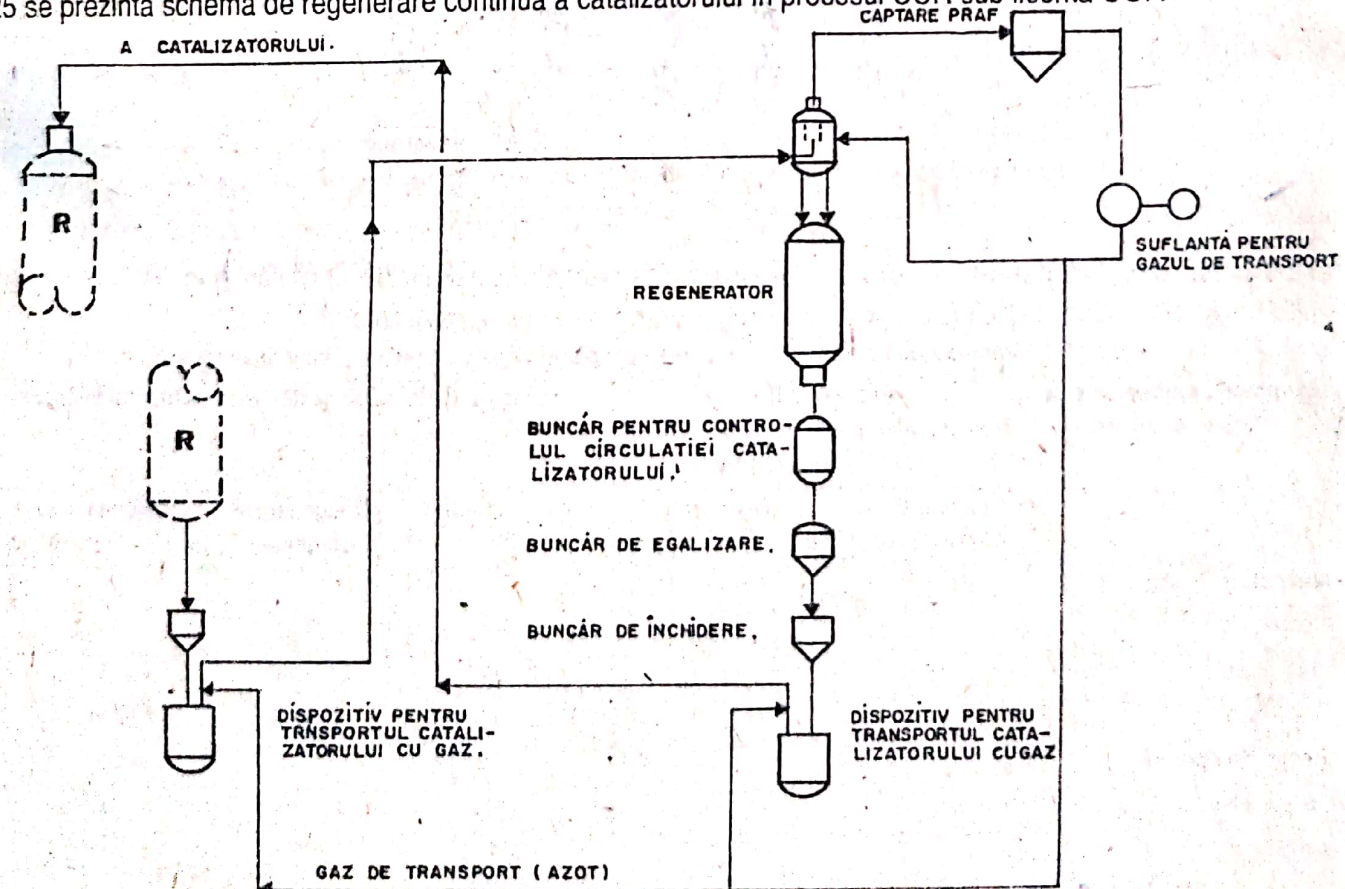


Fig. 225. Schema secției de regenerare continuă a catalizatorului.(sub licență UOP).

Scanned with OKEN Scanner

reologia, reprezintă domeniul de cercetare al comportării uleiurilor și unsorilor la curgere și deformații în timp (în special în domeniul temperaturilor scăzute). Curgerea după modelul Newtonian este o curgere plastică. În cazul unsorilor consistente curgerea este cvasiplastică (nenewtoniană).

reopexia, reprezintă una din metodele de studiere a comportării în timp a unor lubrifianți cu ajutorul căreia se definește măsura în care la repetarea ciclului de funcționare au loc modificări în comportarea uleiurilor (modificarea vâscozității).

reospect este acel mediu la care vâscozitatea crește în timp în condițiile unei solicitări cu viteză de deformație specifică constantă în timp.

re-rafinare, reprezintă un proces de regenerare a uleiurilor uzate. Schema procesului realizat de Interline resources Corp., Alpine Utah este dată de fig. 226.

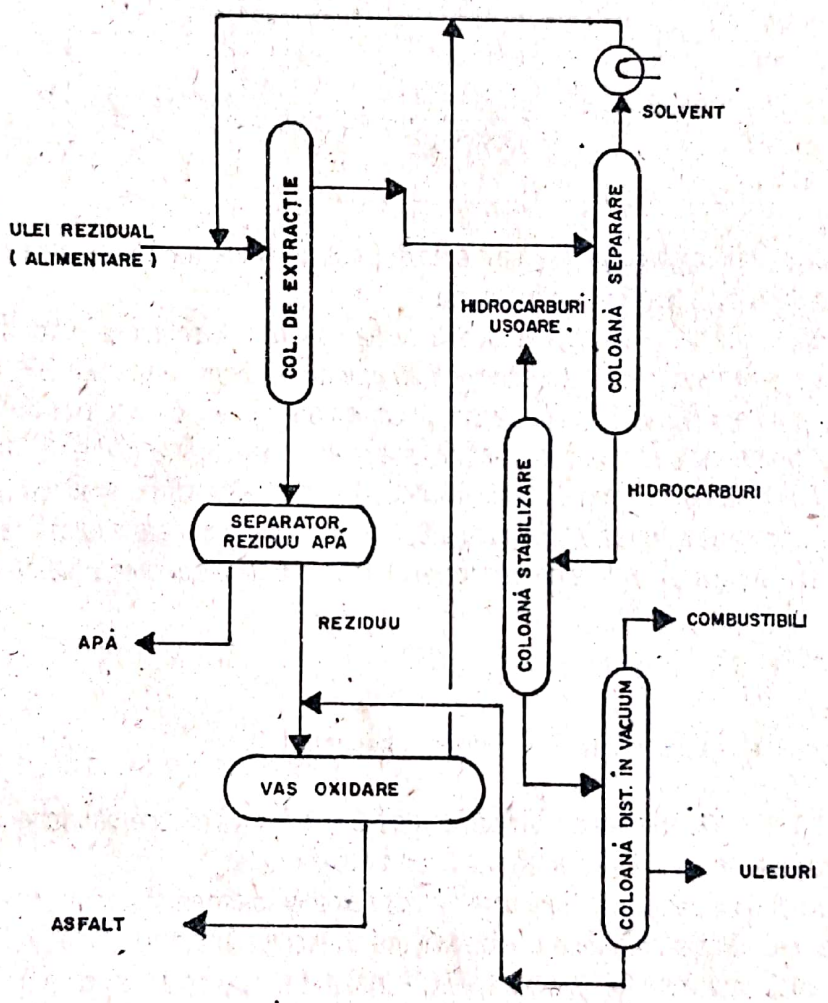


Fig. 226. Schema de flux a procesului de re-rafinare (regenerarea uleiurilor uzate).

Uleiul de bază obținut prin re-rafinare are următoarele caracteristici tipice: greutate specifică la 15,6°C 0,8657, t_{inf}. 212,5°C, vâscozitatea cinematică la 40°C 22,74 cSt, vâscozitatea cinematică la 100 °C 4,32 cSt, indice de vâscozitate 93, pour point - 12°C, cenușe < 0,001 %, hidrocarburi saturate 86,1%, hidrocarburi aromatice 13,9% cifră cetanică > 60.

reversibilitate, calitatea unui fenomen fizic, a unei reacții chimice sau a unei reacții nucleare de a se putea produce în ambele sensuri, trecând prin aceleași stări intermediare, în ordine directă sau inversă.

reziduu de distilare atmosferică (păcura), reprezintă produsul care rămâne la baza coloanelor de distilare atmosferică a țițeiului cu temperaturi de fierbere de peste 340-360°C. Calitatea acestor reziduuri depinde de tipul țițeiului prelucrat și de condițiile de operare a coloanei de distilare atmosferică. În cazul prelucrării unui țiței de Kuwait reziduu de distilare atomosferică are următoarea analiză: d_4^{15} 0,9557; conținut de sulf 3,77% gr, conținut de asfaltene 3,3%, carbon Conradson 9,13%, vâscozitatea la 50°C - 218,4 cSt (27°E) M 501 (V. distilarea atmosferică și în vacuum; păcură).

Scanned with OKEN Scanner

reziduu de la distilare în vacuum a păcurii, semigudron, reprezintă produsul de la baza coloanei de distilare în vacuum a păcurii, din care au fost distilate fracțiile cu temperaturi de fierbere de până la 565°C. Calitatea acestor reziduuri depinde de tipul țițeiului prelucrat și de condițiile de operare a instalației de distilare în vacuum. În cazul prelucrării unui țiței de Orient, reziduul de vacuum are următoarea analiză: carbon Conradson 18.5%, vâscozitatea 750-850 cSt la 99°C, temperatura de inflamare min 300°C.

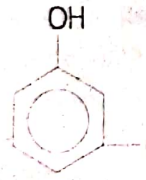
reziduuri din rafinării și din combinatele petrochimice, reprezintă substanțe lichide care conțin și substanțe solide fără valoare de utilizare; de tipul celor menționate în tabelul 228.

Tabelul 228. **Reziduuri din rafinării și combinate petrochimice care conțin substanțe solide.**

Sursa de rezidii solide	cantitate (la un combinat cu capacitate de prelucrare 7 mil. to/an)	după centrifugare % solide	conținutul de solide din cantitatea inițială de reziduuri
din rezervoare, separatoare, vase.	~ 300 mc/zi	9 %	
din procesul de flotare a apelor reziduale	~ 350 mc/zi		2 %
reziduuri de la tratările cu acizi si cu baze și reziduuri de polimeri	~ 1500 mc/zi		1 %

În funcție de compoziția reziduurilor acestea se tratează pentru recuperarea substanțelor utile și se incinerează împreună cu nomolul de la tratarea chimico-biologică.

rezistivitate electrică specifică, rezistența la descărcarea sarcinilor electrice exprimată în ohm. m. Produsele petroliere și țițeiul au o rezistivitate electrică specifică de ordinul 10^9 ohm. m (pentru GPL). În cazul pompărilor cu viteze mari, ca urmare a frecării, iau naștere sarcini pozitive care nu se scurg la pământ în totalitate (chiar dacă recipientul în care se pompează este pus la pământ) și are loc o creștere a diferenței de potențial între lichid și peretele recipientului. În momentul atingerii tensiunii critice (cca 30 kV/cm) se produce o descărcare electrică la peretele recipientului prin străpungerea zonei gazate[82]. Scânteile pot genera explozii sau incendii, în cazurile în care amestecul de gaze se află în limitele de aprindere și dacă scânteia are o energie de 0,12-0,28 mJ.



rezorcină, , $C_6H_4(OH)_2$, (1,3 Dihidroxi benzen)

M 110,05, t_{top} 110°C, t_f 276,5°C. Substanță solidă, cristalină sub formă de ace sau foițe, solubilă în apă și alcool. Este folosită în sinteza unor coloranți (ftaleine) și a unor medicamente.

risc, probabilitatea producerii unor defecțiuni care se pot solda cu pierderi materiale, accidente umane, poluarea mediului înconjurător etc. Dintre metodele de identificare a riscului în industria de prelucrare a hidrocarburilor, aplicate pe plan mondial menționăm: sistemul HAZOP (hazard și operabilitate) care constă din efectuarea unor analize aprofundate a defecțiunilor ce pot apare în funcționarea unei instalații și în stabilirea măsurilor ce se impun a fi luate; studiul de apreciere a calității (The qualitativ assessment Study. "QAS") prin care se combat sistematic defectele datorate erorilor sau omisiunilor, în fiecare fază de realizare a unui proiect ; sistemul ISO - 9000 - 9004: "Quality Assurance". Primul audit pentru funcționarea în siguranță a fost realizat în SUA și s-a apreciat ca eficient - crescând siguranța în funcționarea instalațiilor și obținându-se importante economii de bani [106].

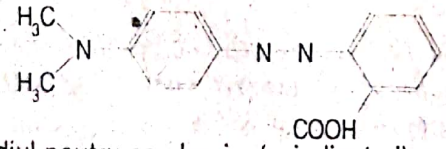
riscul exprimă probabilitatea producerii unor evenimente nedorite cu pierderi materiale, accidente umane și efecte poluante asupra mediului înconjurător. Riscul poate fi evaluat ca produs dintre probabilitatea producerii înregistrate în urma unor accidente similare (valoare medie calculată la intervalul de timp - înregistrat, pe bază statistică) $R = P_i C_i$

rocă naturală, material anorganic cu structură complexă. În tabelul 229 sunt dați componenții minerali ai rocilor naturale cu unele proprietăți și principalele domenii de utilizare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 229. **Roci naturale, proprietăți și utilizări. [68]**

Roca	Componenții minerali	Rezistența la compresiune, N/mm²	Utilizări
Granit	Feldspat, cuart, hornblendă, augit	80...270	Dale de piatră; construcții civile supraterane, de drumuri, poduri; pietre pentru pavaj
Sienit	Mică, hornblendă, ortoclaz	150..200	
Diorit	Feldspat, mică, hornblendă, augit	180...240	Pietriș, nisip, criblură, piatră mică de pavaj
Gabrou	Plagioclaz, olivină, piroxeni, mică, hornblendă	100..280	Pietriș, criblură, pitră de pavaj, pietre pentru construcții
Porfir	Structură porfirică înglobată într-o masă microcristalină: ortoclaz, hornblendă, augit	190...350	Pietriș, criblură, pavaj mozaic, pietre de pavaj, nisip pentru dale de piatră
Diabaz	Feldspat, augit, minereu de fier conținând magnetit sau titan	130...300	Pietriș, cribiură, piatră cioplită, piatră sfărâmată
Melafir	Plagioclaz și augit, cu sau fără olivin	120...380	Pietriș, criblură, pietre de pavaj
Bazalt	Feldspat calcosodic, augit	100...580	Pietriș, criblură, pietre de pavaj, în industriile cimentului, sticlei și siderurgie
Calcar	Calcit, cuart, minereu de fier, galenă, mică, blendă	25...190	Calcinarea varului; industriile siderurgică, a cimentului, ceramicii, chimică, a coloranților și a zahărului
Dolomit	Calcar plus carbonat de magneziu	50...160	Mortar de var, mase de modelare, substanță de polizare
Gresie șistoasă	Cuart, feldspat, mică	180..360	Pietriș, criblură, pietre de pavaj
Gresie	Granule de nisip și liant	15..320	Gresii [illegible]ce; construcții de drumuri, căi ferate
Marmură	Carbonat de calciu, modificații ale calcarului	40...280	Pardoseli, placaje de pereți, industria sticlei, industria ceramicii

roșu de metil,  indicator de culoare roșie în mediul acid care se schimbă în galben în mediul neutru sau bazic. (v. indicatori)

Scanned with OKEN Scanner

saturație, stare a unui sistem fizic sau chimic ce corespunde unor condiții determinate, caracterizată prin valoarea maximă pe care o are o anumită mărime. (Ex. concentrația unei soluții)

săpunuri, săruri de sodiu, calciu, potasiu, etc. ale acizilor grași superiori. În funcție de natura cationului solubilitatea săpunurilor în apă se situează în următoarea ordine: $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$.

săruri, compuși complecși, formați prin înlocuirea parțială sau totală a atomilor de hidrogen din moleculele acizilor cu atomi metalici sau cu radicali. După compoziție sărurile se clasifică în: săruri medii (naturale), în care înlocuirea atomilor de hidrogen în molecula acidului cu atomi de metal este completă; săruri acide în care numai o parte a hidrogenului acidului a fost înlocuit printr-un metal, ca de exemplu: $NaHSO_4$ hidrosulfat de sodiu, $CaHSO_4$ - hidrosulfat de calciu; săruri bazice în care înlocuirea grupei hidroxilice în molecula bazei este parțială ca de exemplu: $Al(OH)SO_4$ - hidroxid sulfat de aluminiu, Mg(OH) I hidroxid iodit de magneziu; și săruri duble, săruri care conțin doi cationi sau doi cationi și doi anioni, ca de exemplu: $KMgF_3$ - fluorură de potasiu și magneziu, $KNaCO_3$ -carbonat de potasiu și sodiu.

scara Baumé, scară folosită pentru măsurarea densității unor lichide cu ajutorul aerometrelor. Transformarea gradelor Baumé (n) în densități (d) se face cu ajutorul relațiilor:

În cazul lichidelor mai grele decât apa:

$$d = \frac{144,30}{144,30 - n}$$

În cazul lichidelor mai ușoaare decât apa.

$$d = \frac{144,30}{144,30 + n}$$

scara durităților, sistem convențional de notare a durității diferitelor materiale, naturale sau de sinteză, atribuind apriori diamantului duritate maximă și talcului minimă. Scara durităților servește la atribuirea unei valori a acestei proprietăți diverselor materiale, determinarea făcându-se prin zgâriere. Conform scării durităților după Mohs (din 1949) următoarele materiale constituie etaloane de comparație: talcul și grafitul: 1, ghipsul 2 calcitul 3, fluoritul 4, apatitul 5, feldspatul 6, silicea 7, cuarțul 8, topazul 9, granatul 10, carbura de tantal 11, carbura de wolfram 12, carbura de siiicu 13, carbura de bor 14, diamantul 15.

scară de temperatură, divizare convențională a intervalului de temperatură cuprins între punctul de topire al apei pure și punctul său de fierbere, măsurate la 760 mm Hg. În prezent sunt în uz mai multe scări de temperatură: Celsius (C), Réaumur (în care temperatura de topire a gheții la 760 mm Hg - este luată ca 0° R și temperatura de fierbere a apei la aceiași presiune ca 80° R), Fahrenheit (F), Kelvin(K).

scară Kelvin (K) de temperatură absoluță, una din caracteristicile stării de echilibru termodinamic, fiind unitate de măsură pentru intensitatea mișcării calorice.

schema de conducte și automatizări (SCA) este documentul de bază al unui proiect, constituind cea mai importantă activitate de inginerie în care este înglobată experiența și cunoștințele inginerilor tehnologi, mecanici, automatiști, specialiștilor în problemele de siguranță (*know-how*-ul, Institutul de Inginerie) și este folosită în timpul execuției, la terminarea execuției, la punerea în funcțiune, în condiții de exploatare normală, opriri normale și accidentale cât și în situațiile de emergență.

schema de proces (S.P.) este schema tehnologică a unui proces care conține toate utilajele necesare (în toate fazele procesului), debitele, temperaturile, presiunile, principalele aparate de automatzare, sistemele de protecție și principalele armături. În schemele de proces se includ și rezervoarele necesare pentru materii prime, solvent, chimicale, produse intermediare și finite, cât și intrările și ieșirile de utlități (abur, apă, aer, gaze la faclă combustibili, evacuările în cazuri de emergență).

schimbătoare de căldură, aparate tehnologice folosite în scopul preluării sau cedării căldurii. După funcția tehnologică pe care o au aparatele de schimb de căldură se clasifică în: schimbătoare pentru încălzire; vaporizatoare; răcitoare; condensatoare; cristalizatoare; recuperatoare de căldură. După solutiile constructive schimbătoarele de căldură se clasifică în următoarele tipuri princpale: schimbătoare de căldură tubulare, în construcție rigidă, cu ambele plăci tubulare fixe; schimbătoare de căldură cu cap mobil, la fasciculul tubular interior; schimbătoare de căldură cu fasciculul tubular cu țevi în formă de "U"; schimbătoare de căldură tub în tub; refierbătoare de tip termosifon; refierbătoare cu fasciculul imersat în produsul de la baza coloanelor de

Scanned with OKEN Scanner

fracționare; răcitoare-condensatoare cu țevi cu suprafață extinsă, (aripioare circulare în jurul țevii și aripioare longitudinale) cu răcire cu aer sau apă; schimbătoare de căldură tip membrane cu suprafață extinsă, (cum este schimbătorul de căldură de tip Pakinox), schimbătoare de căldură cu rame.

Cantitatea de căldură transmisă prin pereții dintre cele două fluide între care are loc schimbul de căldură se determină cu relația:

$$Q = K.F.\Theta$$

în care: K - coeficient de transmisie a căldurii, Θ- diferența medie de temperaturi ale fluxurilor cald și rece, F - suprafața de schimb de căldură în m^2

$$K=\frac{1}{\frac{1}{\alpha_1}+\frac{\delta t}{\lambda t}\cdot\frac{de}{dm}+R_e+R_i\cdot\frac{de}{di}+\frac{1}{\alpha_2}\cdot\frac{de}{di}}$$

în care: R_e -- rezistența termică a stratului depus în exteriorul țevilor m^2K/W_t, $R_i\cdot\frac{de}{di}$ - rezistența termică a stratului depus în interiorul țevilor m^2K/W_t. În tabelul 230 sunt date valorile orientative ale unor coeficienți de transmisie a căldurii.

Tabelul 230. **Coeficienți de transmisie a căldurii K(în $W/m^2.K$) [89]**

Tipul schimbului de căldură	Convecție	
	forțată	naturală
de la gaz la gaz (la presiune normală)	10-40	4-12
de la gaz la lichid	10-60	6-20
de la vaporii care condensează la gaz	10-60	6-12
de la lichid la lichid (tip apă)	800-1700	140-340
de la lichid la lichid (hidrocarburi, uleiuri)	120-270	30-60
de la vaporii care condensează la apă	800-3500	300-1200
de la condensarea vaporilor la lichide organice	120-340	60-170
de la vapori organici care condensează, la apă	300-800	230-460

Pentru optimizarea schemelor de schimb de căldură și a schimbătoarelor de căldură se folosesc programe și metode de calcul cum ar fi: metoda Pich Technology [108].

schimb ionic, proces reversibil de schimb stoechiometric de ioni între două faze care vin în contact. De regulă una din faze este o soluție de electrolit cealaltă o masă ionică (v. rășini schimbătoare de anioni și rășini schimbătoare de cationi).

schimbători de ioni, compuși naturali sau sintetici de natură minerală sau organică, ce au proprietatea de a reține anumiți ioni din unele soluții (în care nu se dizolvă), cedând în schimbul lor alți ioni din propria compoziție. După natura ionilor pe care îi cedează, anioni sau cationi, schimbătorii de ioni pot fi cationiți sau anioniți. Dintre cationiți, larg folosiți sunt zeoliții (silicați de aluminiu și sodiu cu structură macromoleculară) de origine naturală, sau permutiții, asemănotori dar sintetici. Schimbătorii de ioni organici sunt produși macromoleculari de policondensare, cu structură tridimensională, care au grupări active sulfonice, carboxilice, fenolice, aminice etc. Cu calități de cationiți organici sunt folosiți produșii denumiți comercial Wolfatit (P, K, S, C, etc.), iar ca anioniți produși ca Amberlit (JR - 4 B, JRA - 400), Dowex - 1 etc. Schimbătorii de ioi sunt folosiți la epurarea apei, la diferite purificări în ind. alimentară, etc.

securitatea muncii este o disciplină care se ocupă cu studierea condițiilor de muncă, cu pericolele pe care le prezintă instalațiile din punct de vedere al producerii de accidente, incendii și noxe și fundamentează științific măsurile pentru protecția oamenilor, a mediului înconjurător și a bunurilor materiale.

Securitatea muncii este orientată după criterii sociale și reprezintă o condiție primordială pentru desfășurarea unor activități umane.

Scanned with OKEN Scanner

Această denumire a fost adoptată prin traducerea cuvintelor: "Safety, sécurite, bezapasnosti,sicherheit", din limbile engleză, franceză, rusă, germană - care înseamnă "securitate, siguranță, fără pericol".

securitate tehnică, reprezintă probabilitatea ca o avarie majoră să nu survină S = S(t). Ea este definită ca starea raporturilor relative dintre diferite elemente sau sisteme tehnice, în general, respectiv dintre un anumit element sau sistem tehnic și mediul înconjurător ori om, în particular, starea respectivă fiind creată ca urmare a impunerii, aplicării și respectării anumitor măsuri tehnice, în scopul prevenirii și combaterii avariilor și accidentelor [82].).

selectivitatea catalizatorului reprezintă raportul dintre viteza de acumulare a produsului dorit și suma vitezelor de transformare a substanței inițiale care a intrat în reacție.

selectivitatea dizolvanților reprezintă capacitatea solvenților de a separa cât mai complet componentele supuse extracției și se definește ca raportul coeficienților de distribuție a componentelor [100]

Selexsorb, proces de purificare a fluxurilor de hidrocarburi de COS, CO_2, H_2S și CS_2.

Selex C.D. proces pentru reținerea copușilor oxigenați cum sunt alcoolii, cetonele, aldehidele, eterii, peroxizii și acizii carboxilci din fluxuri de gaze, lichide; azotul și compușii cu sulf din fluxurile de hidrocarburi. (unul dintre furnizori este Alcoa Industrial Chemical Division).

semiconductor, substanță a cărei conductivitate electrică este cuprinsă între cea a dielectricilor (10^{-8} simensi pe metru) și cea a conductorilor (10^5 simensi pe metru) fiind dependentă de sensul curentului, de temperatură, de iluminare, de tensiune, de structură, de presiune, de câmpul magnetic, etc.

separare, procese fizico-chimice prin care componenții dintr-un amestec se separă.

separarea gravitațională a particulelor sferice solide din lichide respectă legea lui Stokes, viteza de decantare a particulelor fiind [2]:

$$v = \frac{g \cdot D^2 (\rho_s - \rho_l)}{18\mu}$$

în care: D - diametrul particulelor sferice și ρ_s, ρ_l- densitatea particulelor solide și a lichidului, μ - vâscozitatea lichidului; toate în unități de măsură S.I.

separarea prin centrifugare în cicloane, a particulelor solide, caz în care forța centrifugă poate fi calculată cu relația[45]:

$$f_c = \frac{4/3\pi\, r^3 \rho \omega^2}{gR}$$

în care: r - raza particulei m; ρ- densitatea particulei în kg/m^3; ω - viteza circulară a gazelor în ciclon m/s ; g - accelerația gravitațională, m/s^2; R - raza ciclonului, m.

separarea normal parafinelor de alte hidrocarburi se realizează pe site moleculare în fază lichidă și în fază de vapori. Fazele proceselor sunt: adsorbția n - parafinelor din amestecul de hidrocarburi, pe sitele moleculare; îndepărtarea hidrocarburilor neadsorbite pe sitele moleculare din spațiile interstițiale; desorbția normal parafinelor; regenerarea (periodică) a adsorbentului. În cazul procesului Molex (licență UOP) adsorbția n - parafinelor are loc în adsorbere cu strat fix de adsorbant, pe care se simulează o curgere continuă prin schimbarea programată a unui ventil rotativ cu multiple căi, a zonelor de alimetare, preluare a normal parafinelor și respectiv a rafinatului (produsul fără normal parafine), de-a-lungul coloanelor de adsorbție [133]. În cazul procedeului, ISOSIV - adsorbția normal parafinelor din alimetare se realizează în fază gazoasă, la temperaturi de cca. 300°C, în condiții izoterme. Desorbția are loc prin reducerea presiunii.

separarea prin membrane proces care se bazează pe capacitatea unor pelicule subțiri (special fabricate din fibre, polimeri, metale etc. având o anumită porozitate) prin care unele substanțe difuzează realizând în acest mod separarea componentelor dorite, de impurificatori. Suprafețele membranelor pentru separări de gaze sunt cuprinse între 60 și 800 m^2/m^3. În industria de petrol se folosește în special pentru îndepărtarea CO_2 din gazele naturale. În rafinării se folosesc pentru recuperarea hidrogenului din gazele combustibile. În figura 227 se prezintă schema unui separator cu membrane.

Scanned with OKEN Scanner

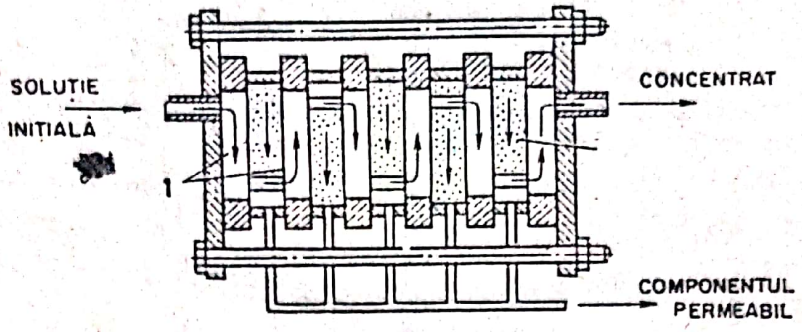


Fig. 227. Schema unui separator cu membrane

separatoare, aparate destinate separării fizice a componentelor dintr-un amestec. În industria de prelucrare a hidrocarburilor se folosesc diferite tipuri de separatoare. În figurile 228, 229 și 230 sunt prezentate schemele unor separatoare

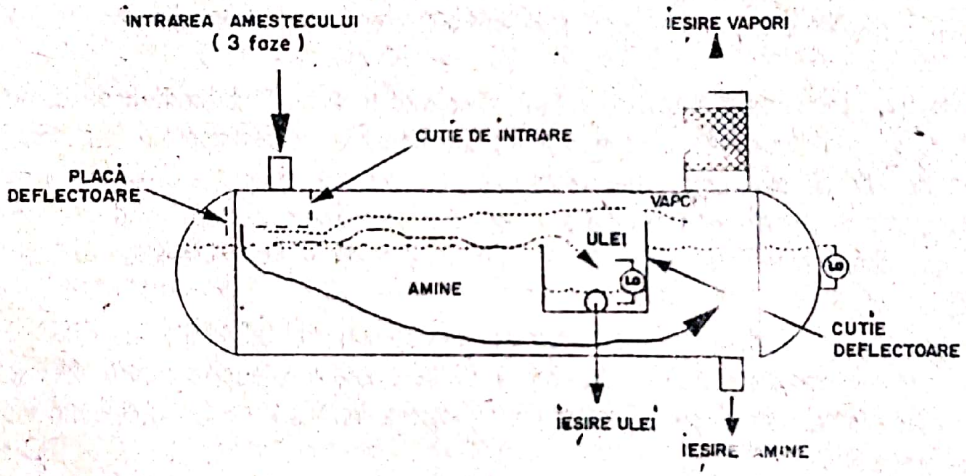


Fig. 228. Separatoare pentru amestecuri de trei faze

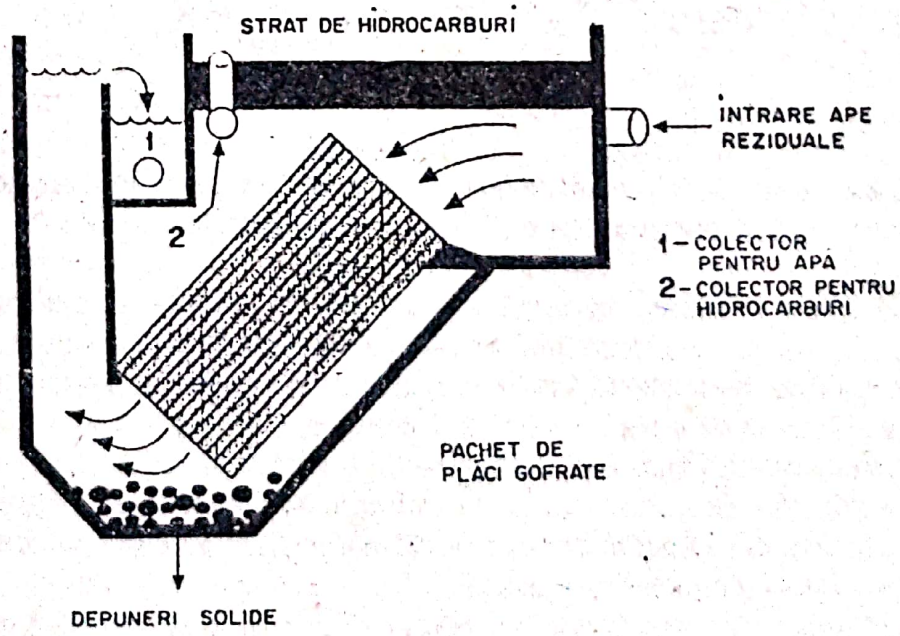


Fig. 229. Separator pentru recuperarea hidrocarburilor din apele reziduale, cu pachet de plăci gofrate

Scanned with OKEN Scanner

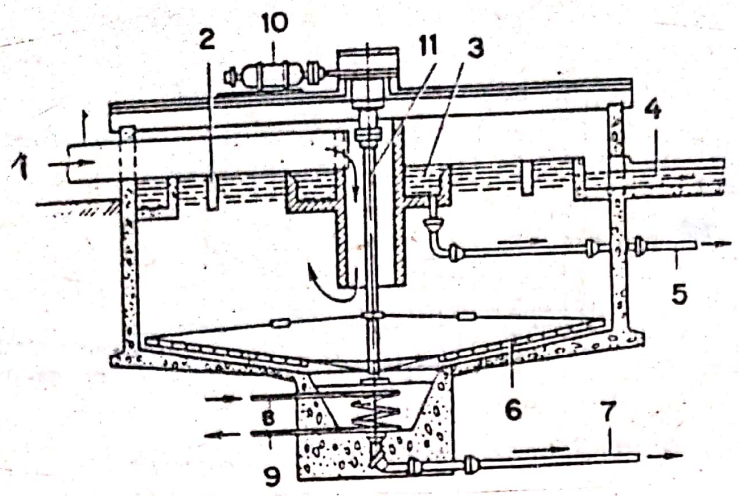


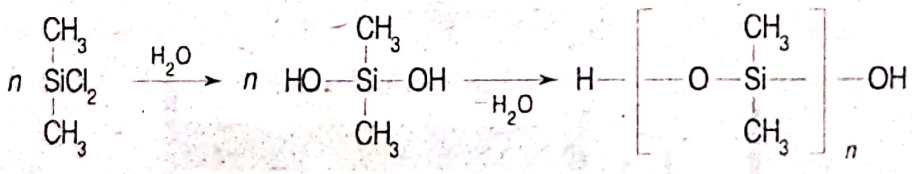
Fig. 230. Separator radial
Legendă: 1-alimentare; 2-ponton; 3-jghiab pentru captarea hidrocarburilor; 4-evacuarea apei; 5,7-evacuarea hidrocarburilor și a șlamului; 6-răzuitor; 8,9-intrare abur și evacuare condensat; 10-electromotor; 11-arbore de antrenare

Sepeolit, silicat de magneziu hidratat, folosit pentru tratarea unor fracții petroliere în vederea reținerii olefinelor și a altor impurificatori în vederea îmbunătățirii culorii, a îndepărtării mirosului și a îmbunătățirii stabilității. Structura aciculară având dimensiunile 0,2-2 mm lungime și lățime 100-300 Å cu pori de cca 3,8 x 10,6 A (Furnizor Tolsa S.A. Spania).

siguranță industrială, funcționarea instalațiilor fără accidente tehnice, fără pierderi de compuși dăunători în mediul înconjurător și fără accidente umane. Pentru funcționarea instalațiilor din industria de prelucrare a hidrocarburilor în condiții de siguranță este necesar ca proiectarea, execuția și exploatarea să se facă de personal care cunoaște procesele tehnologice și ansamblul de măsuri ce trebuie adoptate pentru prevenirea accidentelor. Factorul uman este determinant în siguranța industrială, în toate fazele de realizare și exploatare a unei instalații [82].

silicagel, gel de silice folosit ca adsorbant, având următoarea compoziție: SiO_2 99,71 %; Fe_2O_3 0,03 %; TiO_2 0,09 %; incolor, dur, insolubil, cu temperatură de topire înaltă. Se folosește și ca suport pentru unii catalizatori [5].

siliconi, produși macromoleculari sintetici în compoziția cărora intră siliciul. Se obțin prin hidroliza derivaților alchilați ai halogeno-silanilor:



Dimetil-diclorsilan Dimetil-silandiol Silicon

Siliconii au o mare stabilitate termică, proprietăți electroizolante și hidrofobe excepționale, dar au o rezistență slabă la abraziune. Sunt folosiți ca uleiuri de uns, unsori consistente, cauciucuri speciale, lacuri electroizolante etc.

similitudine, teoria similitudinii reprezintă o știință privind condițiile în care diferite obiecte sunt simile, deosebindu-se prin dimensiuni, geometrie, natură fizică. În modul cel mai general, două sisteme sunt simile dacă respectă condițiile de univocitate (care cuprind: caracteristicile geometrice, propietățile fizice și chimice, condițiile marginale de intrare și de ieșire din sistem, caracterizarea evoluției în timp a procesului și trebuiesc să fie complet precizate ca valori numerice, ca dependență funcțională sau prin ecuații diferențiale) și dacă, în două secțiuni corespondente ale aparaturii, variabilele care definesc procesul (t, p, Q, etc) au aceleași valori numerice.

simulare este una din metodele moderne pentru optimizarea proiectării, pregătirii personalului și operării instalațiilor în condiții economice și de siguranță.

sinterizare. Aglomerarea unor materiale în formă de granule, prin încălzire și eventual prin presare (fără liant).

sinteza Fischer-Tropsch pentru producerea hidrocarburilor prin hidrogenarea catalitică a oxidului de carbon

Scanned with OKEN Scanner

conform reacțiilor:

$$n\,CO + 2n\,H_2 \rightarrow n\,CH_3OH$$
$$n\,CH_3OH \rightarrow (-CH_2-)_n + n\,H_2O$$

Procedeul a fost aplicat de Germania la începutul anilor ' 20 și de Republica Sud Africană în anii ' 90 pentru producere de hidrocarburi din cărbune.

sinteză, denumire a proceselor de obținere a unor compuși mai complecși din punct de vedere al structurii și compoziției față de elementele și compușii din care au fost produși de exemp. Sinteza Fischer Tropsch de obținere a hidrocarburilor din oxid de carbon și hidrogen [42].

$$CO + 2\,H_2 \longrightarrow (CH_2) + H_2O$$
$$CO + 3\,H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

sistem, regiune bine limitată în natură și care poate fi [112]: închis cu pereți limită impermeabili; deschis în cazurile în care pereții permit trecerea de substanță; izolat în cazul în care sistemul și mediul înconjurător nu schimbă energia cu alt ansamblu; izolat adiabatic, caz în care pereții sunt izolatori termici; omogen - constituit dintr-o singură fază în care constituenții rămân constanți la echilibru.

sistem adiabatic izolat, sistem care nu schimbă căldura cu mediul exterior, dar care permite să aibe loc schimb de energie cu exteriorul, sub formă de lucru mecanic.

sistem de conducere automatizat, ansamblul de aparate de automatizare montate în instalațiile tehnologice, de rețele și calculatoare, în vederea conducerii unui proces tehnologic. Sistemele clasice de automatizare asigură reglarea parametrilor de operare (temperaturi, debite, presiuni, nivele, concentrații) prin conducerea de la un tablou de comandă, de la care operatorii efectuează schimbările considerate ca fiind necesare.

- **avansat** cu ajutorul calculatoarelor în linie (closed loop control), folosind modele dinamice ca parte a algoritmelor pentru automatizare și care asigură optimizarea regimului de operare [43].
- **distribuit**, sistem care permite conducerea unei rafinării dintr-un punct central, care asigură memorarea modificării parametrilor, optimizarea regimului de funcționare, programarea unor comenzi într-o anumită succesiune ca de exemplu oprirea și evacuarea produselor în cazuri de accidente.

sistem dispers, amestec de substanțe alcătuit din două sau mai multe componente. La un astfel de sistem există una sau mai multe părți componente, denumite faze disperse sau dispersate, fiind distribuite în așa numitul mediu de dispersie. Sistemele disperse pot conține una, dar și mai multe faze. După mărimea particulelor d ale fazei disperse se deosebesc [68]:

-sisteme disperse grosiere ($d > 10^{-6}$m)
-sisteme disperse coloidale ($10^{-9} < d/m < 10^{-6}$)
-sisteme disperse moleculare ($d < 10^{-9}$m)

sistem eterogen, sistem în care există faze diferite.

sistem izolat, sistem care nu schimbă energie cu mediul exterior.

sistem în stare de echilibru termodinamic, este acel sistem la care condițiile interioare rămân neschimbate dacă se mențin neschimbate condițiile exterioare. Condițiile necesare menținerii sistemului termodinamic izolat în echilibru sunt: echilibrul chimic (în sistem nu se produc reacții chimice); echilibru fizic (în fiecare punct al sistemului să existe aceiași distribuție a fazelor), echilibru mecanic (în fiecare punct al sistemului să existe aceiași presiune), echilibru termic (în fiecare punct al sistemului să fie aceiași temperatură).

sistem omogen, este format din aceiași fază și are în toate punctele sale aceleași proprietăți.

sistem termodinamic, ansamblul de corpuri sau obiecte care acționează între ele, iar tot ce se află în afara sistemului reprezintă mediul exterior. Un mediu termodinamic trebuie să conțină o cantitate suficientă de substanță pentru ca fenomele ce au loc să se încadreze în macrofizică.

sisteme bicomponente, sisteme în care există doi componeți chimici amestecați (sin. *binare*).

sisteme disperse, sisteme eterogene din două (sau mai multe) faze, caracterizate de suprafețele extinse de separație dintre ele.

sisteme monocomponente, sisteme în care există un component chimic individual.

Scanned with OKEN Scanner

sisteme multicomponente - sisteme fizico-chimice care conțin mai mult de trei componente.

sistemul internațional (SI) de unități sunt unitățile folosite și admise pe plan mondial (Système International d'Unités) [68]. În anexa 1 sunt date mărimile SI

1 metru este lungimea traseului pe care îl străbate lumina în vid într-un interval de timp de 1/299792458 secunde (10^{-14})

1 secundă este de 9192631770 ori perioada radiației corespunzătoare tranziției între cele două niveluri hiperfine ale stării fundamentale a nuclidului $^{133}C_s$ (10^{-14})

1 kilogram este masa prototipului internațional de kilogram

1 amper este intensitatea unui curent electric constant în timp, care străbătând doi conductori rectilinii, paraleli, infinit de lungi, cu secțiunea circulară neglijabil de mică, situați în vid la distanță de 1 metru unul față de altul, produce între aceștia o forță de $2 \cdot 10^{-7}$ newtoni (10^{-6})

1 Kelvin este a 273,16-a parte din temperatura termodinamică a punctului triplu al apei (10^{-6})

1 mol este cantitatea de substanță a unui sistem care constă din atâtea particule individuale, câți atomi sunt în 0.012 kg ^{12}C (10^{-6})

1 candelă este intensitatea luminoasă pe o anumită direcție a unui izvor luminos care emite radiație monocromatică de frecvență 540 THz și a cărei putere radiantă pe această direcție este de 1/683 W/sr ($5 \cdot 10^{-3}$)

sistemul periodic al elementelor (prezentat pe partea interioară a coperții) este alcătuit din 7 perioade cu 8 grupe principale și 8 subgrupe, precum lantanidele și actinidele.Liniile orizontale sunt numite perioade, coloanele verticale sunt numite grupe. Numărul perioadei dă numărul cuantic principal al nivelului energetic superior ocupat cu electroni (în starea fundamentală). În fiecare grupă a sistemului periodic se află elemente cu comportare chimică asemănătoare. În funcție de configurația lor electronică, elementele pot fi împărțite în trei grupe distincte:

-Elementele din grupele principale (elementele s și p). La aceste elemente, nivelele s și p ale păturii externe sunt ocupate cu electroni. Acestea sunt atât metale cât și nemetale.

-Elementele din grupele secundare la care nivelele d ale penultimei pături sunt ocupate în întregime cu electroni. Aceste elemente sunt fără excepție metale

-Lantanide (metale pământoase rare) și actinide (elemente f). La aceste grupe de elemente sunt complete nivelele 4f (la lantanide), respectiv 5f (la actinide). Toate elementele acestor două grupe sunt metale [68].

site moleculare - naturale sau sintetice, sunt compuși care conțin aluminiu, siliciu și oxigen (Alumosilicați). Una din caracteristicile specifice constă în faptul că au o structură poroasă, cu canale de dimensiuni foarte mici, prin care pot pătrunde moleculele unor gaze (dacă acestea nu sunt prea mari). În industria de prelucrare a hidrocarburilor sitele moleculare au numeroase utilizări printre care: uscarea gazelor (în fig. 231 se prezintă activitatea sitelor moleculare comparativ cu a silicagelului și a aluminei active)purificarea gazelor și a GPL (adsorbenți fabricați de UOP și ZECHEM, sunt comercializați sub denumirea de Molsiv), adsorbție selectivă.

Sitele moleculare folosite la adsorbția n- parafinelor au capilare drepte și orificii de 5 A, ceea ce permite adsorbția selectivă a n-parafinelor care pătrund în pori în timp ce hidrocarburile izoparafinice rămân în spațiile interstițiale.

Analiza tipică a acestor site moleculare este: 1,02 SiO_2; 1 Al_2O_3; 0,24 Na_2O; 0,72 CaO

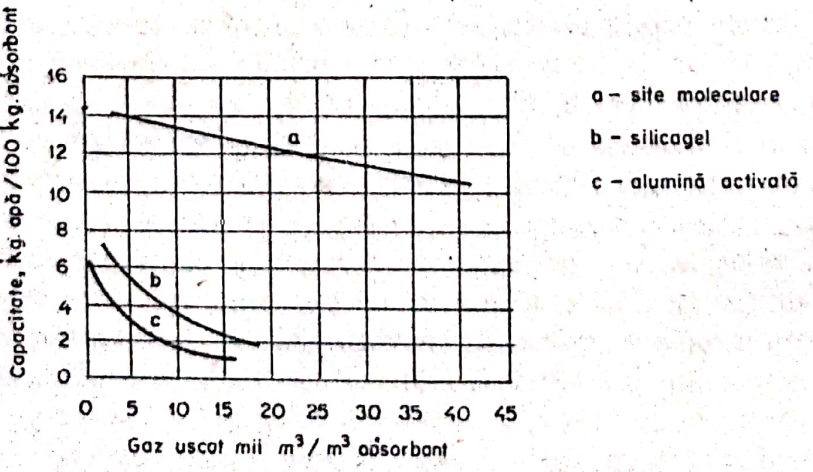


Fig. 231. Capacitatea de adsorbție a sitelor moleculare comparativ cu a silicagelului și aluminei active

sodă, carbonat de sodiu, Na_2CO_3, sare de sodiu a acidului carbonic, M 106. Soda cristalizată este un cristalohidrat având formula $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ având gr. specifică 1,446 kg/dm³. Soda se dizolvă la diferite temperaturi așa cum rezultă din tabelul 231.

Tabelul 231. **Solubilitatea sodei în g la 100 g de apă, la diferite temperaturi**

Grade C	0	10	15	20	25	30	104
Na_2CO_3 calcinat	6,97	12,06	16,20	21,71	28,5	37,24	45,47
$Na_2CO_3 + 10\ H_2O$	21,33	40,94	63,20	92,82	149,13	1142,17	539,63

În tabelul 232 se dau greutățile specifice și gradele Baumé, după Lange [68]

Tabelul 232. **Greutatea relativă și titlul soluțiilor apoase de sodă la 15°C**

Greutate specifică kg/dm³	Grade Bé	% greutate	
		Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + 10\ H_2O$
1,007	1	0,67	1,807
1,014	2	1,33	3,587
1,022	3	2,09	5,637
1,029	4	2,76	7,444
1,036	5	3,43	9,251
1,045	6	4,29	11,570
1,052	7	4,94	13,323
1,060	8	5,71	15,400
1,067	9	6,37	17,180
1,075	10	7,12	19,203
1,083	11	7,88	21,525
1,091	12	8,62	23,246
1,100	13	9,43	25,432
1,108	14	10,19	27,482
1,116	15	10,95	29,532
1,125	16	11,81	31,851
1,134	17	12,43	33,600
1,142	18	13,.16	35, 493
1,152	19	14,24	38,405

sodă caustică, hidroxid de sodiu, NaOH, M 39,99, anhidră se topește la 318°C. Se dizolvă ușor în apă (la 20°C, 109 părți, la 80°C, 313 părț). În tabelul 233 sunt date greutățile relative și gradele Baumé a soluțiilor de sodă caustică la 15°C.

Tabelul 233. **Greutatea specifică și titlurile soluțiilor apoase de sodă caustică la 15°C [68]**

gr. spec kg/dm³	1,007	1,037	1,075	1,116	1,162	1,210	1,263	1,32	1,383	1,453	1,530
grade Bé	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Na_2O %	0,47	2,60	5,08	7,80	11,14	14,4	18,35	22,35	27,1	32,1	38,0
NaOH%	0,61	3,35	6,55	10,06	14,37	18,58	23,67	28,83	34,96	41,41	49,02

Se prezintă sub forma unei soluții albe, foarte higroscopice. Se întrebuințează la fabricarea săpunurilor, a mătăsii artificiale, a hârtiei, în industria de prelucrare a țițeiului (în principal ca agent chimic de neutralizare).

solidificare, proces exoterm al schimbării stării de agregare a unui corp, care trece din faza lichidă în cea solidă.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura la care are loc solidificarea unei substanțe este constantă (la p = constant).

solubilitate, proprietatea unor substanțe de a se dizolva, într-un dizolvant.

solubilitatea apei în diferite hidrocarburi și în produsele petroliere, crește cu creșterea temperaturii

Prezența apei în produsele petroliere conduce la coroziuni. În cazul GPL ca urmare a detentei se formează gheață care poate bloca robinetele; în cazul combustibililor pentru motoarele cu reacție se pot forma cristale de gheață care pot genera accidente de zbor. În condițiile scăderii temperaturii, datorită scăderii solubilității apei în produsele petroliere, se separă apa, care în prezența oxigenului provoacă coroziuni, iar în timp de iarnă se transformă în gheață. Din aceaste considerente este recomandată uscarea GPL, a petrolurilor turboreactoare si a benzinelor.

solubilitatea hidrocarburilor și a produselor petroliere în apă este functie de compoziția lor chimică și de masa lor moleculară. Pentru hidrocarburi cu aceiași masă moleculară solubilitatea crește în ordinea: hidrocarburi parafinice,hidrocarburi olefinice, hidrocarburi aromatice. În aceiași serie omoloagă solubilitatea scade cu creșterea masei moleculare. În tabelul 234 este dată solubilitatea unor hidrocarburi în apă.

Tabelul 234. **Solubilitatea unor hidrocarburi gazoase în apă la presiune atmosferică Și la diferite temperaturi, în m^3/m^3**

Hidrocarburi gazoase	Temperatura, °C					
	0	20	40	60	80	100
Metan	0,056	0,03	0,024	0.020	0,020	0.020
Etilenă	0,23	0.12	–	–	–	–
Propilenă	0,50	0.21	–	–	–	–
Acetilenă	1,73	1,03	–	–	–	–

solubilitatea oxigenului și a unor gaze în țiței și în produse petroliere este proporțională cu presiunea parțială a acestora. În tabelul 235 este dată solubilitatea oxigenului în diferite produse petroliere, la presiunea de 200 mm Hg.

Tabelul 235. **Solubilitatea oxigenului în unele produse petroliere**

Presiunea parțială, mm Hg	Solubiltatea oxigenului, cm^3/l				
	Motorină la 25 °C	Ulei de transformator, la 25 °C	Ulei de parafină, la78 °C	Petrol, la 18 °C	Pentan, la 25 °C
200	40,6	41,0	30.0	41,8	15,2

Oxigenul favorizează formarea depunerilor și polimerizarea hidrocarburilor nesaturate care se depun în schimbătoarele de căldură, afectând coeficienții de transmisie a căldurii. Pentru a preveni aceste efecte nedorite se recomandă depozitarea produselor petroliere sub pernă de gaz inert pentru a reduce conținutul de oxigen dizolvat sub 0,001% gr. De asemenea se recomandă striparea motorinelor din procese secundare de prelucrare înainte de a fi introduse în sistemul de reacție (când se supun hidrotratării).

soluție, sistem omogen format din două sau mai multe componente. După starea de agregare a dizolvantului și a substanței dizolvate se disting soluții gazoase, lichide și solide. După cantitatea de substanță dizolvată se disting soluții,diluate, concentrate, saturate.

soluție coloidală. Soluție constituită din substanțe în stare coloidală. Particulele coloidale sunt mai mari și pot fi separate cu ajutorul unui filtru. Există soluții coloidale liofile (care atrag solventul) și soluții liofobe (care resping solventul). Substanța dizolvată se numește fază dispersă iar solventul în care se dizolvă, mediu de dispersiune.

soluție decinormală: soluție care conține o zecime de echivalent gram la litru.

soluție molară : soluție care conține un mol (moleculă gram) de substanță dizolvată la litru (la 1000 grame dizolvant).

soluție normală: Soluție care conține un echivalent gram de substanță dizolvată, la un litru de soluție.

soluție saturată, soluție care, în condițiile date, conține dizolvată cantitatea maximă dintr-o substanță.

soluție solidă, sistem solid omogen, format din două (sau mai multe) substanțe care au proprietatea de a fi

Scanned with OKEN Scanner

complet miscibile în stare solidă.

soluție suprasaturată, soluție care conține o cantitate mai mare de substanță dizolvată decât cea corespunzătoare, solubilității ei în condițiile date.

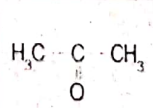
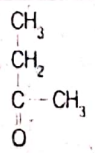
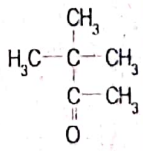
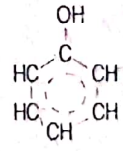
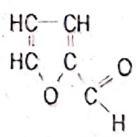
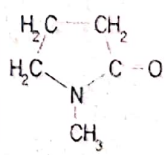
solvent, substanță care poate dizolva alte substanțe în masa ei. Există o serie de benzine folosite ca solvenți în diferite industrii. În tabelul 236 sunt date caracteristicile unor benzine folosite ca solvenți și domeniile de utilizare ale acestora (v. extracție, dezasfaltare).

Tabelul 236. **Caracteristicile unor benzine folosite ca solvenți.** [48]

Caracteristici	pt. ind. de cauciuc	pt. ind. de lacuri	pt. scopuri tehnologice	benzine de extracție		
densitate, kg/m³	700-730	780-790	–	685-725	730	735
limite de distilare, °C	80-120	156-200	50-170	63-75	65-80	70-98
conținut de hidrocarburi aromatice: (%) max	1,5-3,0	13	3	3	3	3
sulf %, max.	0;02	0,025	0,02	0,01	0,01	0,01
TE Pb	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă
aciditate mg KOH/100 ml	–	≤ 0,05	≤ 0,05	–	–	–
cifră de brom, max.	0,9	–	–	0,06	0,13	0,06
cifră de iod, g la 100g, max.	0,1	–	1,3	–	–	–
CMA în aer %	1,1-5,4	1,4-6,0	0,82-5,9	–	–	–
CMA mg/m³	300	100	300	300	300	300
culoare Saybolt max.				28	28	28
proba de pată prin picurare (oil stain text)				satisfăcătoare		
pierderi la distilare și reziduu % max.					2,0	2,0
reziduu în balon după distilare, % max.				1,0	1,0	1,0

În tabelul 237 sunt date propietățiile unor solvenți uzuali.

Tabelul 237. **Propietățile unor solvenți uzuali**

Caracteristici Propietăți	UM	Acetonă	Metil-etil cetonă	Metil izobutil cetonă	Fenol	Furfurol	N-metil Pirolidonă
Formulă moleculară	–	C_3H_6O	$C_4H_{12}O$	C_6H_5OH	C_5H_5OH	$C_5H_4O_2$	C_5H_9NO
Formulă structurală	–						
Procesele în care se folosesc:	: →	DEPARAFINARE ȘI DESULEIERE			EXTRACȚIE – SOLVENTARE		
Rafinat obținut la rația de solvent: alimentare 160 : 100	% vol				83,5	83,5	87
Randament de ulei solventat la rafinarea uleiului rezidual	% vol				69		72
Masă moleculară	g / mol	58,079	72,12	100,15	94,11	96,09	99
Densitatea$_4$ la "t"	kg / mc	792$^{(20)}$	805,4$^{(20)}$	800,4$^{(20)}$	1069$^{(25)}$	1159,4$^{(25)}$	1,028$^{(6,5)}$
indice de refracție n_D^{20}		1,3588	1,3788	1,3962			1,4684

Caracteristici Propietăți	UM	Acetonă	Metil-etil cetonă	Metil izobutil cetonă	Fenol	Furfurol	N-metil Pirolidonă
Temperaturi :							
- de fierbere:	°C	56,1	79,6	116,2	181,75	161,7	204,3
- de topire:	°C	– 94,6	– 86,3	84,7	40,95	– 36,5	– 23,6
- critică:	°C	235,5		298,3	419	396	451
- de inflamare:	°C	– 20	– 2,2	14	79 (în creuzet deschis)	59 (în creuzet deschis)	91 (conf. DIN 51755)
- de aprindere:	°C			475			245 (conf. DIN 51794)
- de autoaprindere	°C	500					
Vâscozitatea dinamică η la t	m Pas	0,30 / la 30°C		0,06 Pa•s	3,24 / la 50°C	1,15 / la 50°C	1,018 / la 60 C
Presiune critică	M Pa	4,75		3,23	6,07	5,3	4,78
Volum critic	mc / mol						0,316
Entalpia de vaporizare ΔH_v la (20°C)	kJ / kmol	21900	31978	36150	41963,6	43240,5	54450
Capacitatea calorifică specifică a lichidului c_p	kJ / kmol					152,78 / 20°C	168,3 / 0 C 176,22 / 25°C
Tensiune superficială	N / m	0,0237 / 20°C				0,043 / 20°C	0,041 / 25 C
Coeficientul de dilatare termică	K^{-1}						$88,7 \cdot 10^{-4}$
Volatilitate (efir ≡ 1)							360 conf. DIN 53170
Puterea calorifică Q_s Q_i	kJ / kg						$30,5 \cdot 10^3$ $28 \cdot 10^3$
Conductibilitate termică λ la temperatura	W_t / mK						1,80 /20 C 1,79 / 50°C
Constantă dielectrică specifică la 23°C	–						32
Limite de explozie inferioară superioară	% vol	2,15 13	1,97 10,2				1,3 9,5
Concentrația limită admisibilă	mg / mc	200	200		5		Puțin toxic
Stabilitate termică	%					în timp de o oră, la 371°C se descompune 100%	în timp de o oră la 371 c se descompune 4-5%

solvit, substanță dizolvată dintr-o soluție.

sondafin, pământ decolorat preparat din bentonită (folosit în rafinării pentru finisarea uleiurilor).

spectograf aparat care poate înregistra spectrele de emisie sau de absorbție ale substanțelor (pe un film) în vederea unei analize spectrale.

spectometru, aparat utilizat în scopul măsurării intensității componentelor monocromatice ale unei radiații electromagnetice, bazat pe descompunerea acesteia cu ajutorul unei prisme rotitoare care proiectează, pe rând, fiecare componentă pe un receptor fotoelectric sau termoelectric cu ajutorul căruia se determină în mod succesiv intensitățiile radiațiilor de diferite lungimi de undă.

Scanned with OKEN Scanner

spectroscopie, ramură a fizicii care se ocupă cu obținerea, măsurarea și interpretarea spectrelor de emisie sau absorbție ale diferitelor substanțe.
Spectroscopia de masă se bazează pe separarea moleculelor ionizate și a speciilor submoleculare ionizate în raport cu indicele de masă. (raportul dintre masă și sarcina electrică, m/e)

spin $\left(\vec{s}\right)$ moment cinetic asociat unei particule elementare care execută o mișcare de rotație în jurul axei propii. Este exprimat în unități $h/2\pi$ (h fiind constanta lui Planck), putând lua valori întregi sau semiîntregi.

spirt, alcool etilic.

spirt denaturat, combustibil lichid format din 90% alcool etilic, 9,5% alcool metilic și 0,5% piridină (în volume) colorat cu violet de metil.

stare coloidală, stare de diviziune a materiei în care particulele constituitive au dimensiuni cuprinse între aceea a moleculelor (10^{-7} cm) și a suspensiilor (10^{-5} cm).

stare cristalină a substanței, stare în care particulele (atomi, ioni, molecule) sunt în cea mai înaltă ordine de aranjare, respectiv cu structură regulată care se repetă în toate direcțiile. Pentru substanțele care se află în stare cristalină este caracteristică simetria structurii atomice și anizotropia (dependența proprietăților fizice ale substanțelor în stare cristalină: conductibilitate electrică, termică, indice de refracție, proprietăți mecanice, etc.) de orientare a axelor în cristale.

stare critică a unui gaz, este starea gazului la temperatura critică (temperatura la care gazul nu mai poate fi lichefiat prin creșterea presiunii), la presiunea critică (la care prin creșterea temperaturii lichidul nu mai poate fi vaporizat) și la volumul critic (volumul gazului corespunzător temperaturii critice). În starea critică densitatea vaporilor este egală cu densitatea lichidului. În stare critică presiunea nu se modifică în sistemul în care se modifică izotermic volumul. Influența mică a presiunii, de volum, se obține într-un interval îndepărtat de temperaturi și presiuni, de punctul critic. (v. figura 232)

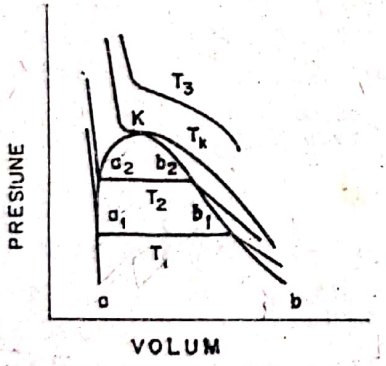


Figura 232. Diagrama de echilibru lichid-vapori pentru o substanță pură
T_1, T_2, T_k, T_3, - izoterme; K - punctul critic; akb - curba de graniță;
zona hașurată - domeniu de echilibru al celor două faze. [48]

În sistemele bicomponente starea critică se termină cu coexistența în echilibru a fazelor (lichid-vapori) ca și în cazul substanțelor pure. În diagrama de stare a sistemului bicomponent starea critică corespunde curbei critice Pentru orice tip de sisteme bicomponente în echilibru, starea critică poate fi reprezentată printr-un punct pe diagrama potențial chimic a componentului "i" , μ-fracție molară a componentului "x_i". (v. figura 233)

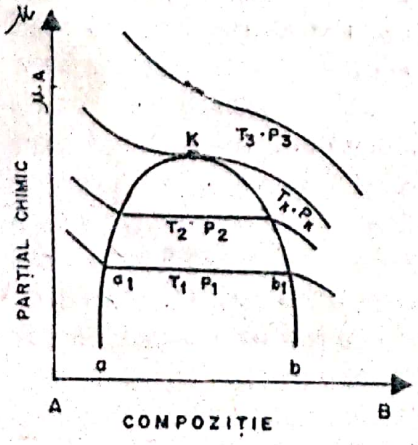


Fig. 233 Relația dintre potențialul chimic μ_a - a componentului A și compoziția sistemului bicomponent. T_1p_1, T_2p_2, T_kp_k, T_3p_3 - izoterme - izobare; K - punctul critic;
akb - curba de graniță; zona hașurată, echilibrul între cele două faze
în care potențialul chimic nu depinde de compoziție. [48]

Și în sistemele multicomponente sunt posibile stări critice pentru cele două faze, de diverse tipuri, care se termină cu starea critică. Studierea stărilor critice prezintă interes din punctul de vedere energetic, realizarea proceselor de extracție în condiții supercritice asigurând reducerii importante de consumuri, comparativ cu procesele de extracție care au loc în apropierea parametrilor critici ai sistemelor (vezi demetalizarea în regim super critic).

Scanned with OKEN Scanner

stare de agregare, calitate fizică a unui corp material, determinată de presiunea și temperatura la care se află. Poate fi gazoasă, lichidă, solidă. La temperatură scăzută corpurile sunt: solide, cristaline sau amorfe, adică au formă proprie și volum constant. Prin ridicarea temperaturii, corpurile solide prin topire devin lichide (solidele cristaline la valori fixe ale temperaturii, solidele amorfe în intervale de temperatură). Lichidele iau forma vasului în care sunt plasate și pot forma suprafețe de separare între ele și vaporii lor sau față de alte lichide. La o anumită temperatură, specifică și fixă pentru orice lichid (la o presiune dată), acesta se vaporizează și trece în stare gazoasă. Gazele nu au formă proprie, iar volumul lor variază mult cu presiunea (sunt compresibile). În afară de starea solidă, lichidă și gazoasă există și a patra stare de agregare a materiei, plasma.Plasma se formează la temperaturi înalte prin ionizarea termică a gazelor și este alcătuică din ioni, electroni și particule neutre (atomi sau molecule) în stare liberă. Între primele trei stări de agregare există stări intermediare care fac trecerea de la o stare la alta de ex.: starea de gel, vaporii umezi.

starea termodinamică, (a unui sistem) este starea determinată de parametrii acestuia (temperatură, presiune, concentrație, efecte termice, lucru). Fiecare din propietățile care determină starea termodinamică a sistemelor reprezintă o funcție de stare.

stiren, C_6H_5– $CH{=}CH_2$, hidrocarbură din clasa arenelor, cu catenă laterală nesaturată. M 104,06; t. - 30,6°C. t. 146°C. Etil-benzenul, care constituie materia primă pentru producerea stirenului se obține în principal prin alchilarea benzenului cu etilenă. În figura 234 se prezintă schema de flux a instalației de producere a stirenului corespunzătoare tehnologiei ABB-Lummus Crest Global și UOP[53].

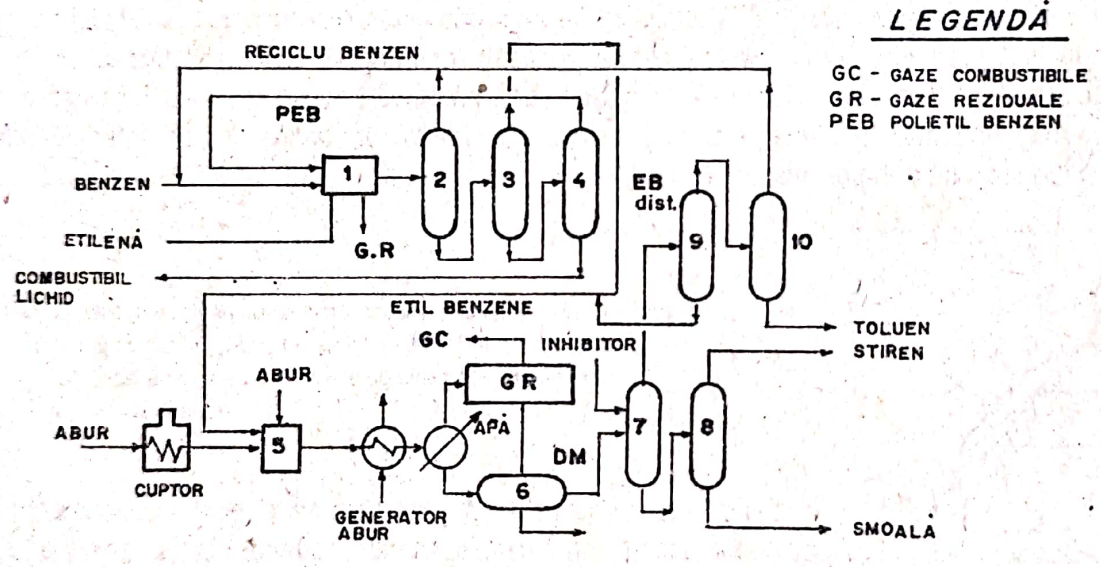


Fig. 234. Schema de flux a instalației de stiren (Licență ABB-Lummus Crest, Global. și UOP).

Alimentarea reactorului (1) este formată din benzen proaspăt și benzen recuperat din coloana de fracționare (2). Amestecul după ce este încălzit, în fază lichidă intră în reactorul (1) cu catalizator zeolitic, care are două trepte de reacție. Etilena este distribuită în cele două trepte de reacție și reacționează integral, părăsind reactorul numai constituenții inerți. Polietilbenzenii formați sunt recirculați în vederea transalchilării și obținerii unei cantități suplimentare de etil-benzen. În secția de fracționare, în coloana de recuperare benzen (2), pe la vârf se spară benzenul care se recirculă în alimentare, iar produsul de la baza acestei coloane alimentează coloana de fracționare etil-benzen (3) care, de la vârful coloanei, este trimis la secția de dehidrogenare (5). Produsul de la baza coloanei de etil benzen este trimis în coloana de fracționare polietilibenzeni (4) din care PEB de la vârful coloanei sunt trimiși la transalchilare. Reziduu de la baza coloanei de fracționare este trimis la rezervorul de combustibil lichid. Etil benzenul este dehidrogenat catalitic în prezență de abur și transformat în stiren. Reacția are loc la temperaturi ridicate, în vacuum. Etil benzenul (proaspăt și recirculat), cu abur primar și abur supraîncălzit este dehidrogenat într-un reactor în mai multe trepte (5). Produsele de reacție sunt condensate și se stripează (6), după care intră în trenul de fracționare (7,8) în care se separă stirenul de înaltă puritate. Etil-benzenul nereacționat este recirculat și o mică cantitate de produse secundare sunt separate la bază coloanei de fracționare stiren (8). Toluenul rezultat reprezintă o mică parte de produs secundar, separat la baza

coloanei de fracționare (10). Benzenul de la vârful coloanei (10) este recirculat la secția de alchilare. În tabelul 238 sunt date condițiile de calitate tipice pentru stirenul monomer .

Tabelul 238. **Condițiile de calitate pentru stirenul monomer**

Puritate	min. 99,8 %
Culoare (apha)	max. 10
Polimer	max. 20 ppm.
Aldehide	max. 100 ppm.
Compuși cu sulf	max 20 ppm.
Cloruri	max 20 ppm.
Peroxizi	max 10 ppm
Inhibitor TBC	10-15 ppm
fenil-acetilenă	max 50 ppm.
apă	max 100 ppm.

Consumurile specifice pe tona de stiren monomer în procesul "SMART" sub licență Lummus/Monsanto/UOP sunt: etilenă: 0,286; benzen: 0,788. Costul catalizatorului și al chimicatelelor 12,8 $/tonă de stiren monomer. Costul utilităților pe tona de stiren monomer 25,1 $. Investiția specifică 500 $/tonă și an [53]. Se prognozează creșterea cererilor de stiren cu 5 % pe an, urmând ca în anul 1999 cererea de stiren pe plan mondial să ajungă la $22 \cdot 10^6$ to.[134]

stoechiometria reprezintă acea parte a chimiei care se ocupă de interpretarea cantitativă a substanțelor care reacționează, având la bază ecuațiile, respectiv fenomenele chimice.

În cazul reacției: $aA + bB + ... \rightarrow xX + yY + ...$

a, b, x, y - se numesc numere stoechiometrice

La reacțiile cu desfășurare completă, cantitățile de substanță se află între ele în același raport ca și numerele stoechiometrice din ecuațiile înlocuitoare:

$$\frac{n(A)}{x(X)} = \frac{a}{x}\ ;\ \frac{n(A)}{y(Y)} = \frac{a}{y} \quad \text{etc.}$$

Relații ca cele de mai sus pot fi considerate drept ecuații de bază pentru calcule stoechiometrice [68].

structura atomului, atomul conține un nucleu și orbitali cu electroni. Nucleul este format din protoni având sarcină pozitivă, numărul protonilor corespunzând cu numărul de ordine din tabelul elementelor (Z). Electronii cu sarcină negativă compensează sarcina pozitivă a nucleului, atomul fiind electric neutru. Electronii ocupă în atom pozițiile care corespund anumitei stări energetice (cuante) numit nivel energetic. În tabelul 239 sunt prezentate datele privind structura atomului.

Tabelul 239. **Structura atomului**

număr cuantic principal n	număr cuantic secundar l	orbital		număr maxim de electroni	configurația electronică	strat electronic
		tip	număr			
1	0	1s	1	2	$1s^2$	K
2	0	2s	1	2	$2s^2$	
	1	2p	3	6	$2p^6$	
3	0	3s	1	2	$3s^2$	M
	1	3p	3	6	$3p^6$	
	2	3d	5	10	$3d^{10}$	
4	0	4s	1	2	$4s^2$	N
	1	4p	3	6	$4p^6$	
	2	4d	5	10	$4d^{10}$	
	3	4f	7	14	$4f^{14}$	

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 240 este dată structura electronică a atomilor elementelor.

Tabelul 240. **Straturile de electroni ale elementelor**

Număr atomic	Element	Înveliș																
		1	2		3			4				5				6		7
		K	L		M			N				O				P		R
		orbital																
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	Hidrogen	1																
2	Heliu	2																
3	Litiu	2	1															
4	Beriliu	2	2															
5	Bor	2	2	1														
6	Carbon	2	2	2														
7	Azot	2	2	3														
8	Oxigen	2	2	4														
9	Fluor	2	2	5														
10	Neon	2	2	6														
11	Sodiu	2	2	6	1													
12	Magneziu	2	2	6	2													
13	Aluminiu	2	2	6	2	1												
14	Siliciu	2	2	6	2	2												
15	Fosfor	2	2	6	2	3												
16	Sulf	2	2	6	2	4												
17	Clor	2	2	6	2	5												
18	Argon	2	2	6	2	6												
19	Potasiu	2	2	6	2	6		1										
20	Calciu	2	2	6	2	6		2										
21	Scandiu	2	2	6	2	6	1	2										
22	Titan	2	2	6	2	6	2	2										
23	Vanadiu	2	2	6	2	6	3	2										
24	Crom	2	2	6	2	6	5	1										
25	Mangan	2	2	6	2	6	5	2										
26	Fier	2	2	6	2	6	6	2										
27	Cobalt	2	2	6	2	6	7	2										
28	Nichel	2	2	6	2	6	8	2										
29	Cupru	2	2	6	2	6	10	1										
30	Zinc	2	2	6	2	6	10	2										
31	Galiu	2	2	6	2	6	10	2	1									
32	Germaniu	2	2	6	2	6	10	2	2									
33	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3									
34	Seleniu	2	2	6	2	6	10	2	4									
35	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5									

Scanned with OKEN Scanner

Număr atomic	Element	Înveliș																	
		1	2		3			4				5				6			7
		K	L		M			N				O				P			R
		orbital																	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
36	Kripton	2	2	6	2	6	10	2	6										
37	Rubidiu	2	8		18			2	6			1							
38	Strontiu	2	8		18			2	6			2							
39	Ytriu	2	8		18			2	6	1		2							
40	Zirconiu	2	8		18			2	6	2		2							
41	Niobiu	2	8		18			2	6	4		1							
42	Molibden	2	8		18			2	6	5		1							
43	Tehnețiu	2	8		18			2	6	5		2							
44	Ruteniu	2	8		18			2	6	7		1							
45	Rodiu	2	8		18			2	6	8		1							
46	Paladiu	2	8		18			2	6	10									
47	Argint	2	8		18			2	6	10		1							
48	Cadmiu	2	8		18			2	6	10		2							
49	Indiu	2	8		18			2	6	10		2	1						
50	Staniu	2	8		18			2	6	10		2	2						
51	Stibiu	2	8		18			2	6	10		2	3						
52	Telur	2	8		18			2	6	10		2	4						
53	Iod	2	8		18			2	6	10		2	5						
54	Xenon	2	8		18			2	6	10		2	6						
55	Cesiu	2	8		18			2	6	10		2	6			1			
56	Bariu	2	8		18			2	6	10		2	6			2			
57	Lantan	2	8		18			2	6	10		2	6		1	2			
58	Ceriu	2	8		18			2	6	10	2	2	6			2			
59	Praseodim	2	8		18			2	6	10	3	2	6			2			
60	Neodim	2	8		18			2	6	10	4	2	6			2			
61	Prometiu	2	8		18			2	6	10	5	2	6			2			
62	Samariu	2	8		18			2	6	10	6	2	6			2			
63	Europiu	2	8		18			2	6	10	7	2	6			2			
64	Gadoliniu	2	8		18			2	6	10	7	2	6		1	2			
65	Terbiu	2	8		18			2	6	10	9	2	6			2			
66	Disposiu	2	8		18			2	6	10	10	2	6			2			
67	Holmiu	2	8		18			2	6	10	11	2	6			2			
68	Erbiu	2	8		18			2	6	10	12	2	6			2			
69	Tuliu	2	8		18			2	6	10	13	2	6			2			
70	Yterbiu	2	8		18			2	6	10	14	2	6			2			
71	Lutețiu	2	8		18			2	6	10	14	2	6	1		2			

Scanned with OKEN Scanner

Număr atomic	Element	Înveliș																
		1	2		3			4				5				6		7
		K	L		M			N				O				P		R
		orbital																
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
72	Hafniu	2	8		18			2	6	10	14	2	6	2		2			
73	Tantal	2	8		18			32				2	6	3		2			
74	Wolfram	2	8		18			32				2	6	4		2			
75	Reniu	2	8		18			32				2	6	5		2			
76	Osmiu	2	8		18			32				2	6	6		2			
77	Iridiu	2	8		18			32				2	6	7		2			
78	Platină	2	8		18			32				2	6	9		1			
79	Aur	2	8		18			32				2	6	10		1			
80	Mercur	2	8		18			32				2	6	10		2			
81	Taliu	2	8		18			32				2	6	10		2	1		
82	Pliumb	2	8		18			32				2	6	10		2	2		
83	Bismut	2	8		18			32				2	6	10		2	3		
84	Poloniu	2	8		18			32				2	6	10		2	4		
85	Astatin	2	8		18			32				2	6	10		2	5		
86	Radon	2	8		18			32				2	6	10		2	6		
87	Franciu	2	8		18			32				2	6	10		2	6		1
88	Radiu	2	8		18			32				2	6	10		2	6		2
89	Actiniu	2	8		18			32				2	6	10		2	6	1	2
90	Thoriu	2	8		18			32				2	6	10		2	6	2	2
91	Protactiniu	2	8		18			32				2	6	10	2	2	6	1	2
92	Uraniu	2	8		18			32				2	6	10	3	2	6	1	2
93	Neptuniu	2	8		18			32				2	6	10	4	2	6	1	2
94	Plutoniu	2	8		18			32				2	6	10	6	2	6		2
95	Americiu	2	8		18			32				2	6	10	7	2	6		2
96	Curiu	2	8		18			32				2	6	10	7	2	6	1	2
97	Berkeliu	2	8		18			32				2	6	10	8	2	6	1	2
98	Californiu	2	8		18			32				2	6	10	10	2	6		2
99	Einsteiniu	2	8		18			32				2	6	10	11	2	6		2
100	Fermiu	2	8		18			32				2	6	10	12	2	6		2
101	Mendeleeviu	2	8		18			32				2	6	10	13	2	6		2
102	Nobeliu	2	8		18			32				2	6	10	14	2	6		2
103	Lawrenciu	2	8		18			32				2	6	10	14	2	6	1	2
104	Kurceatoviu	2	8		18			32				2	6	10	14	2	6	2	2
105	Nilsboriu	2	8		18			32				2	6	10	14	2	6	3	2
106		2	8		18			32				2	6	10	14	2	6	4	2
107		2	8		18			32				2	6	10	14	2	6	5	2

Scanned with OKEN Scanner

Număr atomic	Element	Înveliș																
		1	2		3			4				5				6		7
		K	L		M			N				O				P		R
		orbital																
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
108		2	8		18			32				2	6	10	14	2	6	6	2
109		2	8		18			32				2	6	10	14	3	6	6	2

studiu de fezablitate (în engleză: feasible study). Idenficarea oportunității realizării unei lucrări. În cazul lucrărilor de investiții studiile de fezabilitate se întocmesc de regulă în faza preinvestițională în scopul identificării variantei optime de realizare și după caz să faciliteze obținerea creditelor necesare finanțării de către bănci.

sublimare. Trecerea unei substanțe din stare solidă direct în stare gazoasă, fără a trece prin starea lichidă. Acest procedeu permite o purificare deosebit de eficientă.

subrăcire, stare momentană metastabilă a unei substanțe, când aceasta se află la o temperatură inferioară celei la care ar trebui să sufere o transformare de fază la presiunea respectivă. Se poate obține printr-un proces de răcire lentă.

substanțe periculoase sunt acele substanțe care sunt dăunătoare sănătății omului (v. periculozitate), cele care pot genera incendii și explozii (cu temperaturi de inflamabilitate sub temperaturile mediului ambiant, și care sunt încălzite în condiții normale de operare până la temperaturi de până la 3°C sub punctul de inflamabilitate) cu limite largi de aprindere și explozie, cu presiuni de vapori mari în condiți normale de operare.

sulfatare: proces prin care se introduce într-o moleculă organică grupa $-O-SO_3H$ rezultând un sulfat.

sulfonare, proces prin care se introduce într-o moleculă organică grupa $-SO_3H$ rezultând un derivat sulfonic.

sulfoxizi, oxizi ai sulfurilor, compuși organici care conțin grupa >SO, legată de doi radicali organici ca de exemplu: $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-CH_3$ dimetilsulfoxid ($t_i = 86°C$)

superacizi, substanțe cu aciditate mai mare decât a acidului sulfuric de concentrație 100% (ca de exemplu: $FSO_3H—Sb\,F_5$. $HF—SbF_5$).

superbaze, substanțe cu funcția bazică mai mare de 25H (H - măsură a bazicității, care în cazul substanțelor neutre au valoarea H=7). Din categoria superbazelor fac parte: Rb_2O cu H 26,5; CaO cu H 26,5; Sr O cu H 26.5; MgO - NaOH cu H 26,5; MgO - Na cu H 35; Al_2O_3 - Na cu H 35; Al_2O_3 - Na OH - Na cu H - 35.

suporți catalitici, substanțe poriste sau disperse pe care se depun componentele metalice (Pt, Pd, Ag,etc). În funcție de tipul suportului și de modul lui de fabricație acesta poate avea funcție catalitică.

surse de aprindere, surse convenționale de aprindere, de la care se pot aprinde amestecurile combustibile și se pot produce incendii: folosirea focului deschis (cuptoare tehnologice, aparate de sudură; lucrări mecanice care produc scântei; folosirea chibriturilor, a brichetelor etc.) instalații electrice și de automatizare în construcție normală: suprafețe fierbinți ale unor utilaje; reacții chimice exoterme. Surse neconvenționale de aprindere: electricitatea statică; descărcările electrice; circuitele electrice parazitare; sistemele de injecție de curent pentru protecțiile catodice; undele electromagnetice în domeniul frecvențelor înalte de 10^4 Hz până la $3{,}10^{12}$ Hz.; radiațiile din domeniul spectral optic în special prin focalizare; radiațiile laser; radiații de ionizare; generatoare U.V.; tuburi Röntgen; substanțe radioactive; acceleratori sau reactoare nucleare; compresie adiabatică și unde de șoc; undele de șoc ce se pot forma la destinderea bruscă a gazelor de înaltă presiune, în conducte.

surse de energie, Principalele surse de energie sunt sursele fosile: țițeiul, gazele naturale, cărbunele și sursele neconvenționale: energia nucleară, energia solară. În tabelul 241 este dată ponderea diferitelor surse de energie în balanta energetică mondială.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 241. **Ponderea diferitelor surse de energie în balanța energetică mondială, în %.** *

Tipul de energie	Realizat în 1990	Prognoza pentru 2020
Țiței	38	31
Cărbune	24	24
Gaze naturale	18	28
Energie nucleară	2	2
Surse neconvenționale	18	22

* Conform studiului Comisiei Europene pentru energie [134].

Studiile efectuate de organizații specializate în prognoze cum este International Energy Outlook indică o creștere a necesarului de energie pe plan mondial, față de anul 1990 de 20% la nivelul anului 2000 și de 130-200% în anul 2020 [66].

surse de poluare a mediului, există în industria de prelucrare a hidrocarburilor sub formă de emisii de gaze, vapori de compuși organici, evacuări de ape reziduale insuficient tratate (v. poluarea mediului). În figura 213 se prezintă unele surse de poluare a aerului și efectele acestora, iar în fig. 235 unele surse de poluare a apelor și a solului.

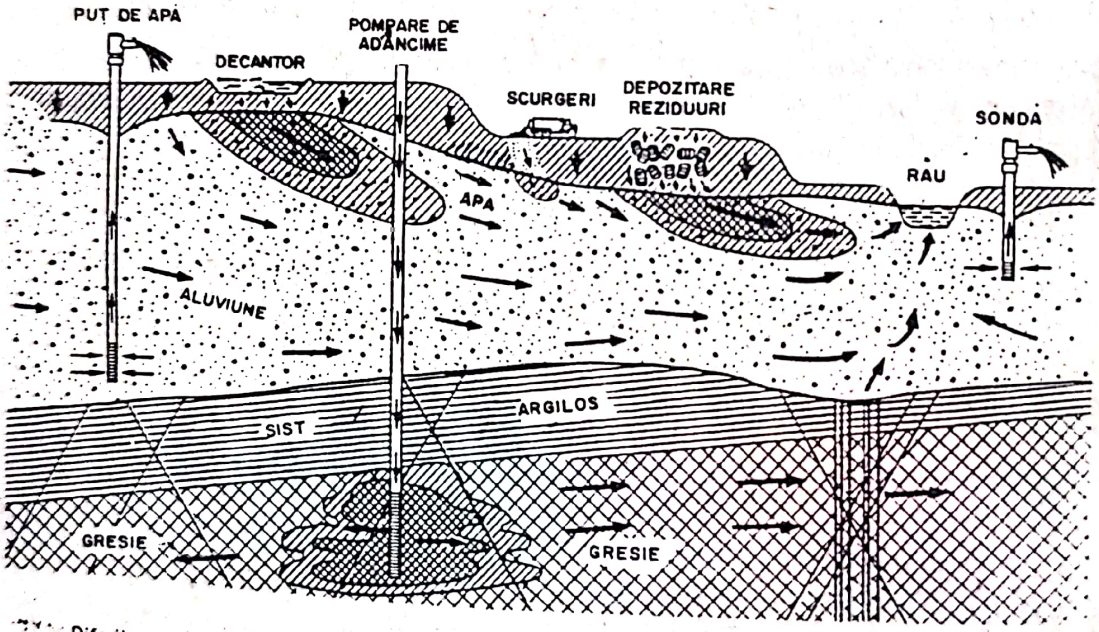


Fig. [illegible] Diferite surse de poluare a apelor și a solului

Fig. 235. Diferite surse de poluare a apelor și a solului

suspensie, sistem coloidal compus dintr-un lichid în care se află dispersate particule solide de dimensiuni foarte mici (componentul dispers).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 241. **Ponderea diferitelor surse de energie în balanța energetică mondială, în %.** *

Tipul de energie	Realizat în 1990	Prognoza pentru 2020
Țiței	38	31
Cărbune	24	24
Gaze naturale	18	28
Energie nucleară	2	2
Surse neconvenționale	18	22

* Conform studiului Comisiei Europene pentru energie [134].

Studiile efectuate de organizații specializate în prognoze cum este International Energy Outlook indică o creștere a necesarului de energie pe plan mondial, față de anul 1990 de 20% la nivelul anului 2000 și de 130-200% în anul 2020 [66].

surse de poluare a mediului, există în industria de prelucrare a hidrocarburilor sub formă de emisii de gaze. vapori de compuși organici, evacuări de ape reziduale insuficient tratate (v. poluarea mediului). În figura 213 se prezintă unele surse de poluare a aerului și efectele acestora, iar în fig. 235 unele surse de poluare a apelor si a solului.

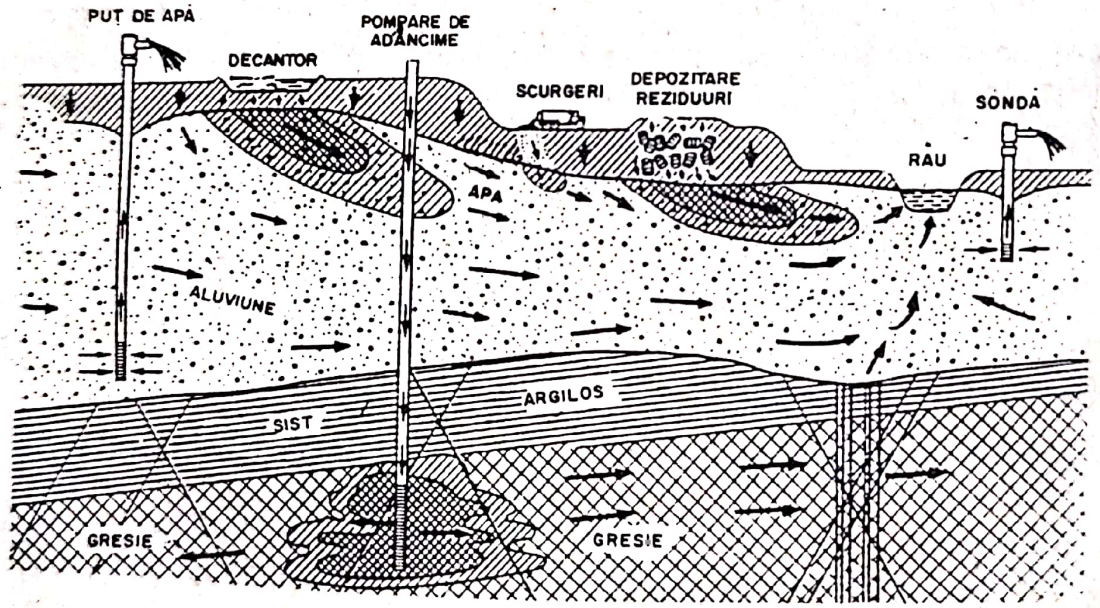


Fig. [illegible] - Diferite surse de poluare a apelor și a solului

Fig. 235. Diferite surse de poluare a apelor și a solului

suspensie, sistem coloidal compus dintr-un lichid în care se află dispersate particule solide de dimensiuni foarte mici (componentul dispers).

Scanned with OKEN Scanner

șist, denumire generală pentru rocile metamorfice și pentru cele sedimentare, care se desfac ușor în foi sau în plăci subțiri.

șisturi bituminoase, reprezintă o formă a rocilor sedimentare cu conținut de masă organică, denumită kerogen (amestec de polimeri organici insolubili în benzen și o cantitate mică de bitum). Zăcămintele de șisturi bituminoase din Colorado. Utah. Wyoming conțin 4000 miliarde barili de hidrocarburi. Zăcăminte importante de șisturi bituminoase există în afară de SUA în Estonia, Brazilia și Australia. Prezența unor impurificatori (Ex. arsen) și faptul că dintr-o tonă de șist se obține 2,5-10,6 l de țiței brut crează difcultăți la prelucrare și probleme ecologice în primul rând în ceea ce privește depozitarea sterilului.

Scanned with OKEN Scanner

tautomerie, fenomen de izomerizare reversibilă a doi sau mai mulți izomeri.

Teflon, politetrafluoretilenă [$-CF_2-CF_2-$]$_n$ polimer cu structură cristalină M 500000 - 2000000. La 327 C devine plastic iar la cca 415°C se descompune. Se folosește pentru diverse domenii de întrebuințare printre care și pentru etanșări. Domeniile de temperaturi la care este întrebuințat este de –296°C ~ +260°C [63]

temperatura, una din mărimile fizice de bază care caracterizează starea de echilibru termodinamic a sistemelor macroscopice. Pentru sistemele izolate, în stare de echilibru termodinamic temperatura tuturor particulelor este identică. Unitatea de măsură a temperaturii în sistemul Si este Kelvinul. Un grad Kelvin este egal cu 1/273,16 a temperaturii absolute a punctului triplu al apei (temperatura la care se află în stare de echilibru gheață, apa și vaporii de apă.), la 4,6 mm Hg și 0,0100 °C.

Temperaturi de referința (la presiune normală) în °C: apă solid-lichid 0, apă fierbere 100, Platină solid-lichid 1768, Rodiu solid-lichid 1960, Iridiu solid-lichid 2443, Aur solid-lichid-1063.

temperatura critică, temperatura la care și deasupra căreia un gaz nu mai poate fi lichefiat indiferent de presiunea la care va fi comprimat. (v. stare critică)

temperatura de aprindere - este o mărime complexă a cărei valoare se schimbă funcție de condițiile exterioare. Între condițiile exterioare, pe lângă compoziția, temperatura și presiunea amestecului, se enumeră influența sursei de aprindere (cu corpuri calde, în vase cu pereți calzi, compresie adiabatică, catalitică, cu scânteie electrică, prin explozie cu capse detonante, cu flacără directă ș.a.) ca și timpul de inducție, impuritățile din amestec ș.a. Pentru cercetarea temperaturii minime de aprindere, trebuie să se țină seama de o serie de factori importanți pentru fiecare combustibil și anume; raportul combustibil-oxidant; dispozitivele și metodele de aprindere; starea de mișcare sau liniștită a amestecului în momentul aprinderii; forma suprafeței corpului cald cu care se face aprinderea; mărimea vasului în care se face aprinderea; materialul din care este confecționat vasul în care se face aprinderea amestecului. Ca și la lichide, unde clasificarea din punctul de vedere al securității tehnice se face pe baza temperaturii de inflamabilitate, la gaze se face după temperatura minimă de aprindere. [20].

temperatura de autoaprindere este cea mai coborâtă temperatură la care o substanța începe să ardă fără a se interveni cu o sursă de aprindere din exterior. Temperatura de autoaprindere depinde de proprietățile substanței, cantitatea și condițiile în care se află substaneța, materialul din care este confecționat aparatul în care se efectuată determinarea, condițiile în care are loc schimbul de căldură cu mediul exterior. Autoaprinderea are loc ca urmare a unor reacții exoterme și a creșterii temperaturii până se atinge temperatura de autoaprindere. În tabelul 242 sunt date temperaturile de inflamare, aprindere și autoaprindere ale unor substanțe (valori orientative)

Tabelul 242. **Temperaturile de inflamare, aprindere și autoaprindere ale unor substanțe [8, 16, 48,73]**

	Temperatura, °C		
	Inflamare	Aprindere	Autoaprindere
acetonă	-18	-9	538
alcool butilic	35	43	340
amoniac	-2	630	651
benzen	-11	245	562
benzină	30 - 40	-17	350
bitum	184 - 270	250	368 - 397
butan (n)	-60	405	287
ciclohexan	-18	-15	260
etil-celuloză	40	52	235
etilenă	< -100	455	450
heptan (*n*)	-4	233	233
hidrogen	-20 (cat. Pt)	-20	577 (cu explozie în aer)
hidrogen sulfurat		250	260

Scanned with OKEN Scanner

	Temperatura, °C		
	Inflamare	Aprindere	Autoaprindere
motorină	48-71	250	310-330
tiței	*46 CD, 30 CÎ (v. tiței)		
petrol (fr. 200-300°C)	62	250	
toluen	4	7	536
uleiuri mașină	212 CD, 196 CÎ	250	280-400
white spirit	33	47	260

* notă : CD- creuzet deschis, CÎ- creuzet închis, cat. Pt- în prezența catalizatorului de Pt

O caracteristică importantă o constituie timpul de inducție necesar atingerii temperaturii critice la care are loc autoaprinderea. De regulă temperatura de autoaprindere este determinată de temperatura critică și de dimensiunile critice ale aparatului, în condițiile în care restul parametrilor sunt constanți.

temperatura de congelare, este temperatura la care proba de produs lichid supusă răcirii își pierde complet fluiditatea (mobilitatea) Sin. punct de congelare.

temperatura de cristalizare, temperatura la care are loc transformarea din orișice fază necristalină a unei substanțe, în forma sa cristalină.

temperatura de fierbere, este temperatura la care are loc trecerea lichidului unei substanțe în fază de vapori (ca urmare a formării neîntrerupte de bule de gaze saturate în întreaga masă de lichid).

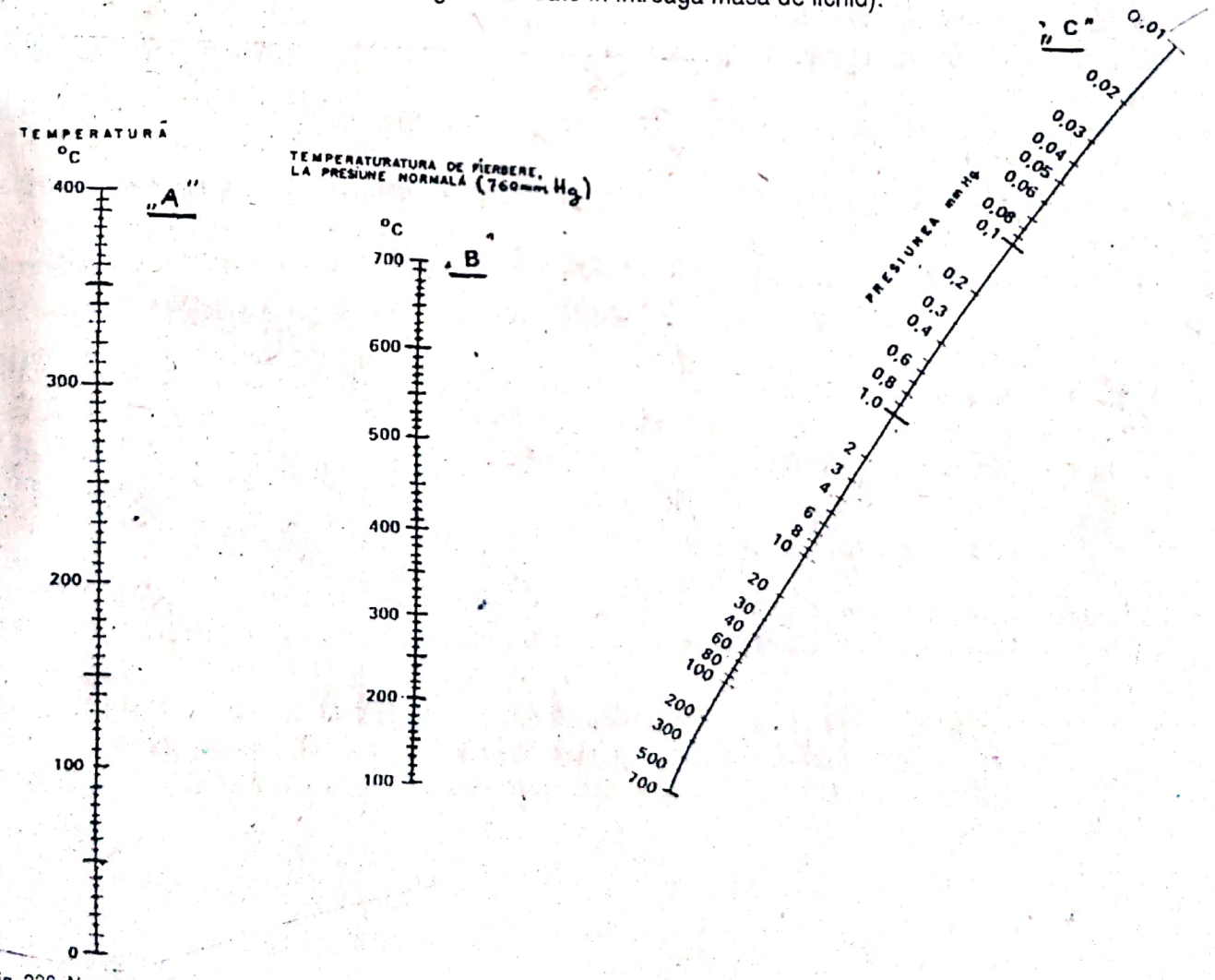


Fig. 236. Nomogramă pentru recalcularea temperaturilor de fierbere la o anumită presiune, când se cunoaște temperatura de fierbere la o altă presiune [48]

Scanned with OKEN Scanner

temperatura de filtrabilitate

Exemplu de determinare: o substanță fierbe la 191°C, la 100 mm Hg.
Unim aceste puncte de pe scalele "A" și "C" printr-o dreaptă care intersectează scala "B" la 265°C care este. temperatură de firbere la 760 mm Hg.
Pentru a determina temperatura de fierbere a acestei substanțe la 13 mm Hg: unim punctul de pe scala "B" 265°C corespunzător temperaturii de fierbere la 760 mm Hg cu 13 mm Hg de pe scala "C" și prelungim dreapta până ce intersectează scala "A" și aflăm temperatura de 140°C. (t_i la 13 mm Hg)
Un lichid fierbe atunci când presiunea sa de vapori sau respectiv suma presiunilor parțiale ale componentilor săi constitutivi egalează presiunea pe sistem. Pentru hidrocarburi la o anumită presiune, există o singură temperatură de fierbere. În procesele de fracționare se asigură separarea componentelor corespunzătoare temperaturilor lor de fierbere. În cazul hidrocarburilor și a fracțiilor petroliere cu temperaturl de fierbere ridicate, la care acestea se descompun, distilarea fracționată se realizează în vacuum pentru a coborâ temperaturile la un nivel la care acestea să nu se descompună și să poată fi separate (vezi distilarea în vacuum). Există nomograme cu ajutorul cărora se determină temperaturile de fiebere la alte presiuni, când se cunoaște temperatura de fierbere la o anumită presiune (V. fig. 236).
În cazul amestecurilor de hidrocarburi nu există un punct mediu normal de fierbere care să fie măsurat direct și acesta se calculează pe baza curbei de distilare (temperaturi față de procentul volumar de lichid distilat).
temperatura de filtrabilitate, reprezintă temperatura minimă la care o motorină (în special combustibili diesel) răcită în anumite condiții este reținută de filtru, înfundându-l și provocând oprirea motorului. Temperatura limită de filtrabilitate se găsește de obicei în intervalul dintre temperatura de tulburare și cea de congelare, cu câteva grade mai jos decât prima
temperatura de fluiditate, (Pour point) este temperatura până la care produsul mai este fluid
temperatura de inflamabilitate (V. punct de inflamabilitate)
temperatura de sublimare, temperatura la care are loc schimbarea de fază din solid în fază de vapori, fără a trece prin faza lichidă
temperatura de topire, intervalul de temperatură de la apariția primei picături de lichid până la trecerea integrală a substanței solide în fază lichidă.
temperatura de tulburare (Cloud point) este temperatura la care se formează în masa lichidlui primele cristale de parafină.
temperatura pseudocritică $T_{pcr.}$ temperatură folosită în locul temperaturii critice pentru amestecuri de compoziție cunoscută ($T_{pcr} = \Sigma T_{cr_i} \cdot y_i$)în care: T_{cr} temperaturile critice absolute ale componenților si y_i fractia molară a componentului "i".
temperatura redusă, Tr., raport între temperatura absolută și temperatura critică absolută (v. teorema stărilor corespondente).
temperatura termodinamică, temperatură stabilită prin convenția internațională în grade Kelvin, T = 273,16 K. în care T - reprezintă temperatura punctului triplu al apei, care corespunde echilibrului între gheață, lichid si vapori. Legătura între temperatura termodinamică T și temperatura exprimată în scara Celsius este t °C = T - 273,16.
tenside, agenți de suprafață care se caracterizează prin capacitatea lor de a se adsorbi la interfețe, modificând unele proprietăți fizico-chimice ale sistemelor eterogene care conțin aceste substanțe (detergenți, emulgatori, etc.)
tensiune superficială (σ) mărime fizică caracteristică lichidelor reprezentată de raportul dintre forța care acționează tangențial la suprafața liberă a unui lichid (de separație cu un gaz) și elementul de lungime pe care se exercită. Se măsoară în newtoni / m și dyn / cm. În figura 237 este dată variația tensiunii superficiale, pentru sistemul metan-propan.

Scanned with OKEN Scanner

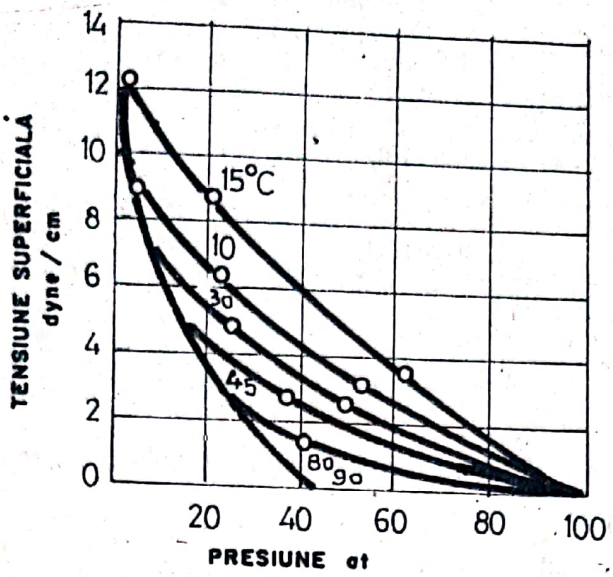


Fig. 237. Influența presiunii și temperaturii asupra tensiunii superficiale la sisteme metan-propan [45]

tensiunea termică medie admisibilă a țevilor dintr-un cuptor tubular (în condițiile încălzirii uniforme pe circumferința și lungimea unei țevi) se poate calcula cu relația: $q_{adm} = \frac{\varphi_1 \varphi_2 (\theta_{adm} - \tau_2)}{\frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}}$

în care: q_{adm} - tensiunea medie admisibilă în kJ/m²,h sau kcal/m²,h

φ_1 - coeficientul de uniformitate a încălzirii peretelui țevii pe circumferință (medie dintre tensiunea medie și tensiunea maximă pe circumferință)

φ_2 - coeficient de uniformitate a încălzirii peretelui țevii în lungul țevii.

θ - temperatura maximă admisibilă pentru peretele țevii

τ - temperatura produsului din interiorul țevii

δ - grosimea țevii

α_2 - coeficient de transmisie a căldurii (~ 730 kcal/m²,h°,C)

λ - coeficent de conductibilitate termică a peretelui țevii în kcal/m,h,°C

Tensiunea termică medie a țevilor din zona de radiație poate fi calculată cu relația $q_{tens.med} = \frac{Q_r}{F}$

în care: Q_r - debitul de căldură absorbită de țevile din radiație și F - suprafața țevilor din zona de radiație.

În tabelul 243 sunt date tensiunile termice tipice pentru țevile din zona de radiație a cuptoarelor tubulare.

Tabelul 243. **Tensiuni termice tipice pentru țevile din zona de radiație a cuptoarelor tubulare**

Instalația Funcția cuptorului	Tensiune termică medie		Materiale pentru țevi (Pentru t > 400°C se folosesc țevi din oțeluri aliate)
	kJ/m²,h	kcal/m²,h	
D.A / încălzire și vaporizare	113000-136000	27000-32500	Pentru țițeiuri cu > 2% S oțel cu 1,5% Cr
D.V / încălzire și vaporizare	90850-113460	21700-27100	
RC / încălzire și vaporizare	124760-149800	29800-35800	Oțel cu 2,25 % Cr
CC / încălzire materie primă	~ 136000	~ 32500	
Hidrotratare / încălzire, vaporizare benzină cu H_2 și 0,1% H_2S	113460-141900	27100-33900	Oțel Cr–Ni (18-8) stabilizat cu Ti
Hidrodesulfurare distilat de vid / încălzire, vaporizare	113970	32000	în cazurile în care $t_{ieșire\ cuptor} < 400°C$ Oțel CrNi (18-8)

Instalația Funcția cuptorului	Tensiune termică medie		Materiale pentru țevi (Pentru t > 400°C se folosesc țevi din oțeluri aliate)
	kJ/m²,h	kcal/m²,h	
Extracție selectivă / încălzire	90850	21700	
Dezasfaltare / încălzire	102150	24400	
Piroliză / încălzire, vaporizare, reacție	2520000-334800	60000-79900	
Bitum / încălzire asfalt	83700-92110	20000-22000	
Cuptoare pentru încălzirea agentului termic	~ 133970	3200	
Cazane de abur	432000-2160000	103000-515900	

teorema stărilor corespondente, în stări corespondente cu cel puțin doi parametrii reduși identic,i proprietățile fizice ale substanțelor sunt identice

$$\text{presiune redusă } P_r = \frac{P}{P_{cr}}\left(\frac{\text{presiune absolută}}{\text{presiune critică absolută}}\right)$$

$$\text{volum redus } V_r = \frac{V}{V_{cr}}\left(\frac{\text{volum absolut}}{\text{volum critic absolut}}\right)$$

$$\text{temperatură redusă } T_r = \frac{T}{T_{cr}}\left(\frac{\text{temperatura absolută}}{\text{temperatura critică absolută}}\right)$$

coeficientul de neidealitate "Z" este :

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{P_{cr}V_{cr}}{RT_{cr}} = \frac{P_rV_r}{T_r}$$

În condiții corespondente coeficientul de neidealitate este identic pentru toate substanțele.

teorema conservării energiei. Energia proprie a unui sistem de particule asupra căruia forțele externe sunt inexistente rămâne constantă conform principiului conservării energiei: $U = E_c + E_{p.int}$ = const pentru lucru mecanic extern W = 0, în care E_c - energia cinetică totală a sistemului, $E_{p.int}$ - energie potențială internă. Mărimile E_c și $E_{p.int}$ se pot modifica datorită forțelor interne, dar suma lor se conservă [68].

terepentină - amestec complex, format în principal din terpene, $C_{10}H_{16}$ (compuși organici naturali de tipul hidrocarburilor). Lichide cu d_4^{20} = 0,855÷0,870, intervale de fierbere 150÷225°C (la 760 mm Hg) și n_D^{20} = 1,460÷1,478. Se folosește ca solvent pentru lacuri, vopsele și email, în medicină și ca materie primă pentru producerea insecticidelor, a unor rășini, etc.

termistor, element de circuit cu proprietăți semiconductoare, a cărui rezistență variază exponențial cu temperatura. Este confecționat din oxizi metalici (de Mg, Ni, Co, Fe, Zn, etc). Este utilizat ca traductor termoelectric, putând pune în evidență diferențe de temperatură de 0,0005 K.

termodinamică, știință care are ca obiect relația dintre căldură și alte tipuri de energie și transormările între diferitele forme de energie. (originea cuvântului din limba greacă, *thermos*=cald, fierbinte și *dynamos*=forța care pune în mișcare). Studiul termodinamic al sistemelor și fenomenelor conduce la: a) stabilirea proprietăților și comportării unui sistem; b) stabilirea stării de echilibru ca o limită teoretică a unei reacții chimice și a unui proces; c) determinarea valorii variațiilor de energie care însoțesc procesul fizico-chimic.

termoplaste, materiale polimerizate, amorfe sau parțial cristaline, cu macromolecule în formă de lanț, (fie ramificat) și sunt legate (termolabil) numai prin forțe fizice de atracție (forțe de valență secundară). În fig. 238 se prezintă diferite structuri macromoleculare ale unor polimeri.

Scanned with OKEN Scanner

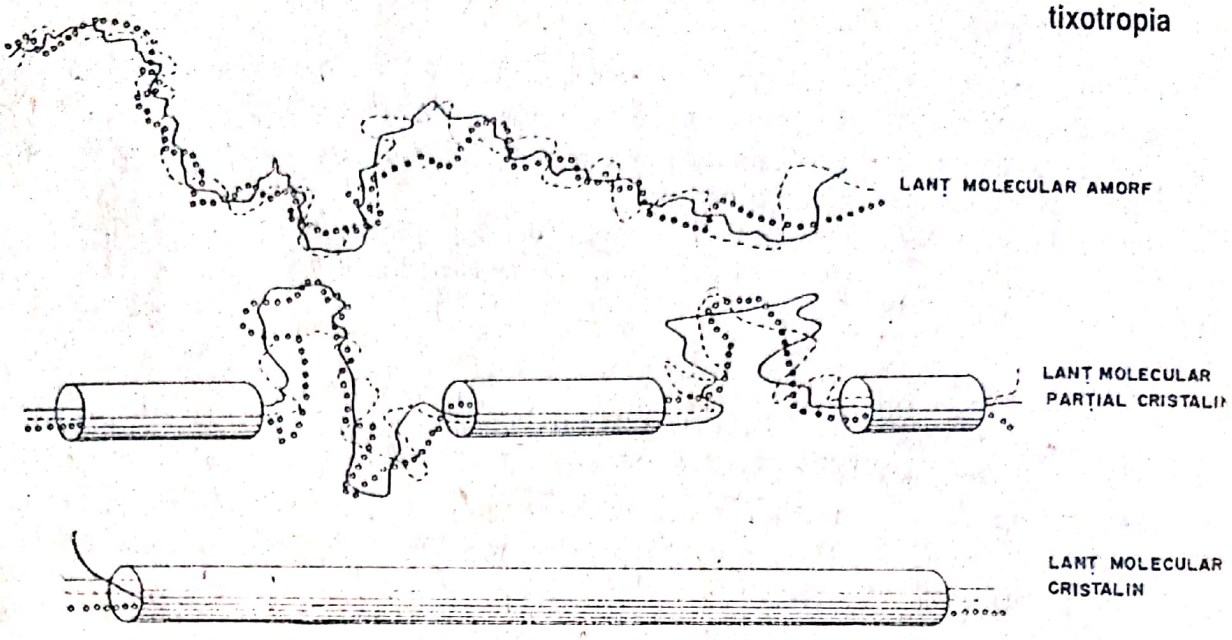


Fig. 238. Diferite structuri macromoleculare ale unor polimeri

Termoplastele amorfe ca: clorura de polivinil (PVC); polistirenul (PS); policarbonatul (PC) se comportă termoplastic peste temperatura de vitrificare, se înmoaie și se deformează plastic.

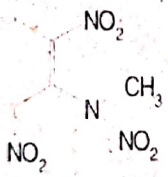
Termoplastele parțial cristalizate ca de exemplu: poliamida (PA); polioximetilena (POM); polietilentereftalatul (PETP) și polibutilentereftalatul (PBTE) sunt adecvate pentru utilizări în construcția de mașini și mecanică fină.

Termoplastele cu proprietăți funcționale speciale ca de exemplu: polimetacrilatul de metil (PMMA) și policarbonatul (PC) sunt materiale plastice transparente ușoare, adecvate componentelor optice [68].

Tetraclorură de carbon, Tetraclor-metan CCl_4, lichid incolor, necombustibil cu miros de eter M•153,82, d 1.5924^{20}, t_t –22,9°C, t_f 76,7°C, n_D^{20} 1,4607, C_p 31,78 kcal/g (25°C), η 0.88 cP (25°C), solubil. în apă 0,077/25°C, solubilitatea apei în CCl_4 0,01 g/ml (24°C). CCl_4 este un solvent incombustibil cu multiple întrebuințări și este recomandat ca mediul de stingere în cazurile în care nu este permisă folosirea apei. CMA - în aer este de 0,02 mg/l

tetraetil de plumb (TEL) , aditiv pentru cresterea cifrei octanice la benzine (1 ml TE Pb = 1,05% g Pb). Din considerente ecologice folosirea în continuare a tetraetilului de plumb este interzisă în majoritatea țărilor.

Tetralină - substanță lichidă obținută prin hidrogenarea parțială a naftalinei. (1,2,3,4-Tetrahidro-naftalină) .

Tetril,  $C_7H_5O_8N_5$ exploziv, N-Metil-N,2,4,6 tetranitro-anilină.

Timol, (5 Metil-2 izopropil-fenol) M : 150,22. Se prezintă în cristale mari albe, cu t_t= 51 °C, t_f 232,8°C. Se găsește în uleiul de cimbru.

tioalcooli, R–SH (sin. *mercaptani*) compuși organici alifatici care conțin în molecula lor una sau mai multe grupări tiolice. (– SH).

tioeteri, R–S–R, compuși organici derivați ai hidrogenului sulfurat, în care ambii atomi de hidrogen au fost înlocuiți cu radicali hidrocarbonați.

tiosulfat de sodiu, (hiposulfit de sodiu), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, cristale incolore, solubile; gr. sp. 1,734 kg/dm^3. [63]

titrare, operație pentru determinarea concentrației unui reactiv prezent într-o soluție prin adăogarea dintr-o biuretă a unei cantități de reactiv de concentrație binedeterminată, și care reacționează cu reactivul din soluție până la completa lui transformare ceea ce se controlează cu un indicator de virare a culorii.

titru, numărul de echivalenți gram dintr-o substanță, conținut într-un litru de soluție.

tixotropia - reprezintă una din metodele de evaluare a comportării în timp a unor unsori și care definește măsura în care are loc o micsorare a vâscozității prin repetarea ciclurilor (De exemplu: unsorile folosite în rulmenți cu aspect de gel devin fluide în timpul mișcării rulmenților, iar în timp are loc o diminuare a vâscozității, ceea ce se consideră că se comportă tixotrop.)

Scanned with OKEN Scanner

Toluen, $C_6H_5CH_3$, hidrocarbură din clasa arenelor. Proprietăți, v. hidrocarburi aromatice. Grupa metil este un substituent de ordinul I. Prin oxidarea catenei laterale se obține acid benzoic.
Principalele direcții de valorificare ale toluenului sunt: fabricarea caprolactamei, dizolvant, la fabricarea explozivilor, a coloranților, a medicamentelor.
Toluidină $CH_3C_6H_4NH_2$, metil anilină, există trei izomeri: orto, meta și para (v. Tabelul 244).

Tabelul 244. **Izomerii toluidinei [111]**

	formulă	M	d	temperatura °C	
				de topire	de fierbere
o-toluidină (2-metil-anilină)	$CH_3C_6H_4NH_2$	107,16	$0,9977^{20}$	-27,7	200,3
m-toluidină (3-metil-anilină)		107,16	$0,9930^{15}$	-31,7	203,4
p-toluidină (4-metil-anilină)		107,16	$0,9659^{45}$	43,7	200,5

transalchilare, proces prin care din două molecule de alchil aromatice (exemplu toluen) se obțin două noi molecule ca urmare a migrării grupei alchilice de la o moleculă la alta (în cazul alimentării cu toluen, se obține benzen și xilen) conform reacției:

$$2\,C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

În cazul transalchilării hidrocarburilor aromatice C_7 și C_9, din două molecule de hidrocarburi alchil aromatice diferite se pot obține două noi molecule de hidrocarburi aromatice conform reacției:

$$C_6H_5CH_3 + C_6H_3(CH_3)_3 \rightleftharpoons 2\,C_6H_5(CH_3)_2$$

Efectul termic al reacției de transalchilare a toluenului este de 96 kJ/mol. In condiții de echilibru termodinamic conversia toluentului este de 55-57%. În procesele catalitice de transalchilare se folosesc catalizatori cu funcție acidă ca de exemplu: oxid de aluminiu, alumosilicați, alumoborați, zeoliți. În fig. 239 este dată schema unei instalații de transalchilare.

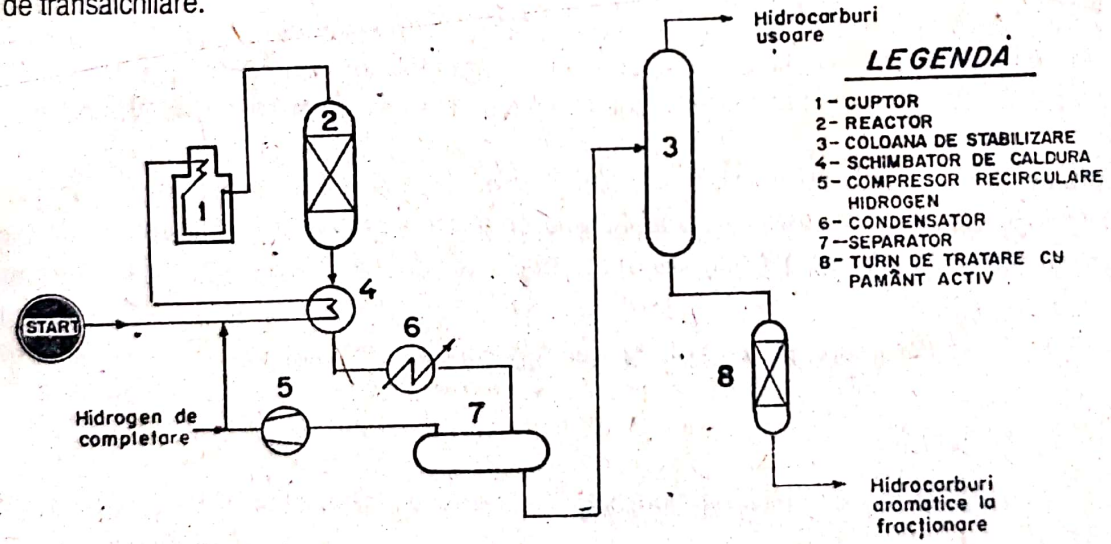


Fig. 239. Schema de flux a instalației de transalchilare

În procesul Tatorai (licență firma Toyo) catalizatorul T 81 este mordenit cu conținut de metale din grupa IV -a. iar în procesul licențiat de firma Atlantic - Richfild se folosește alumosilicat, în strat mișcător (procesul xileni plus). În tabelul 245 sunt dați parametrii de operare și randamentele ce se obțin în procesele Tatorai și Xileni Plus.

Tabelul 245. **Parametrii de operare și randamentele unor procese de transalchilare.**

	Procesul Tatorai	Procesul Xileni Plus
catalizator	T-81 N-mordenit cu oxizi de metale	alumo-silicat în strat mișcător
temperatura, °C	300-530	426
presiunea, bar	10-50	atmosferică
viteza volumară, h^{-1}	0,5-1,0	
raport molar H_2/mat. primă	5-12	fără hidrogen

Scanned with OKEN Scanner

conversia toluenului % mol.	35-50	
randamente % gr.		
benzen	41,25	40
xileni	55,85	52
alchil-aromatice C_8	1,0	4,8
hidrocarburi ușoare	1,9	1,5
cocs		1,7

transfer de căldură, schimb de căldură prin mișcările atomice și moleculare între două substanțe, sau între aceiași substanță cu nivele termice diferite. Echilibrul termic se stabilește în timp, prin egalizarea temperaturii ca urmare a transferului de căldură(v. schimbătoare de căldură; transmisia căldurii).

transfer de impuls, reprezintă transferul de energie în fluide, prin care energia este imediat și integral transformată în mișcare. Mașinile în care au loc transferuri de impuls sunt: compresoarele, pompele, ventilatoarele, etc.

transfer de masă, proces ireversibil prin care componenta unui amestec se deplasează în limita uneia sau a mai multor faze. Transferul de masă are loc prin mișcarea moleculelor (difuzie moleculară) mișcarea macroscopică a întregului mediu (transfer convectiv), și în fluxuri turbulente, de asemenea ca rezultat a mișcării haotice a vârtejurilor de diferite dimensiuni. Transferul de masă include cedarea de masă de la limita de separație în profunzimea fazei). Se deosebesc transferuri echimoleculare (ca de exemplu în cazul rectificării) caz în care prin suprafața de separație a fazelor în sens contrar se transportă o cantitate egală de componenți și neechimoleculare (de exemplu în cazul absorbției). După cum rezultă din fig. 240 transferul de masă are loc în diverse procese de separare, purificare etc. [48].

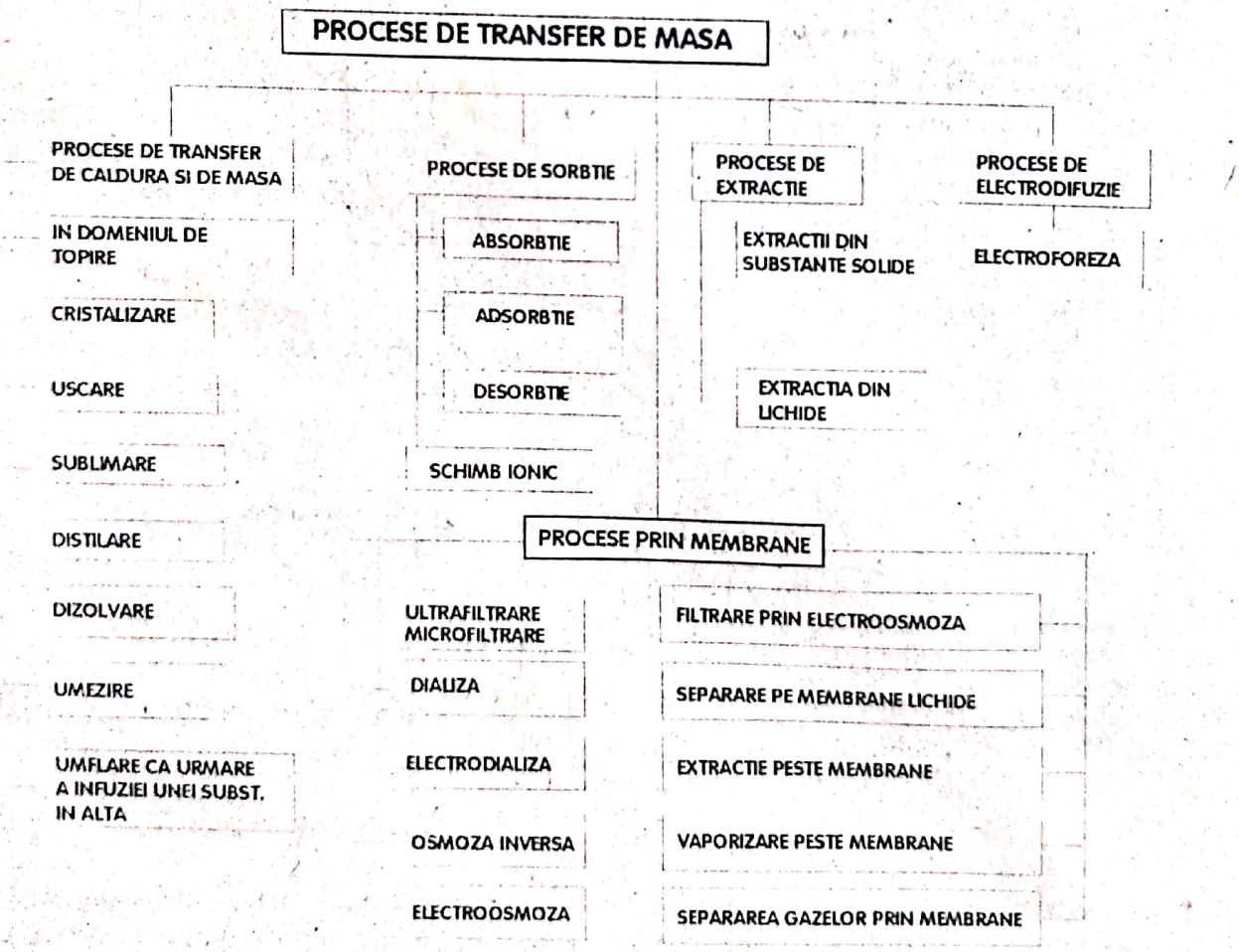


Fig. 240. Procese cu transfer de masă

Scanned with OKEN Scanner

transformare adiabatică. Modificarea proprietăților unui fluid, fără preluare și fără cedare de căldură

transformare izotermă, modificarea proprietăților unui fluid, la temperatură constantă.

transmisia căldurii, schimbul de căldură dintre un fluid (lichid sau gaz) prin pereții care îi limtează. Ecuația fundamentală a transmisiei căldurii este:

$$Q = KF(t_g' - t_g'')$$

în care : Q - cantitatea de căldură transmisă, K - coeficient de transmisie a căldurii, t_g', t_g'' - temperatura fluxului cald la intrare și respectiv la ieșire (v. schimbătoare de căldură).

trasor, izotop radioactiv al unui element care, fiind introdus într-o proporție extrem de mică într-un anumit sistem, permite urmărirea circulației acelui element în sistem, într-un spațiu inaccesibil observațiilor prin alte metode (exemplu: identificarea surselor de poluare a apelor freatice) Sin. atom marcat

tratament termochimic, procedeu sau ansamblu de procedee de tratare a metalelor sau a aliajelor în stare solidă; acestea sunt supuse unor variații de temperatură controlate și la acțiunea unor agenți chimici, pentru a se obține anumite calități metalurgice (Ex: cementarea, nitrurarea, maleabilizarea fontei maleabile albe, etc).

tratare ape reziduale, procese fizico chimice, biologice, de tratare a apelor reziduale în vederea eliminării sau reducerii conținutului de substanțe poluante, la nivelul limitelor admise la deversarea acestora în emisar. (v. compuși poluanți). Tratarea primară cuprinde separatoare API (fig. 241). În figura 242 se prezintă schema unei instalații de flotație.

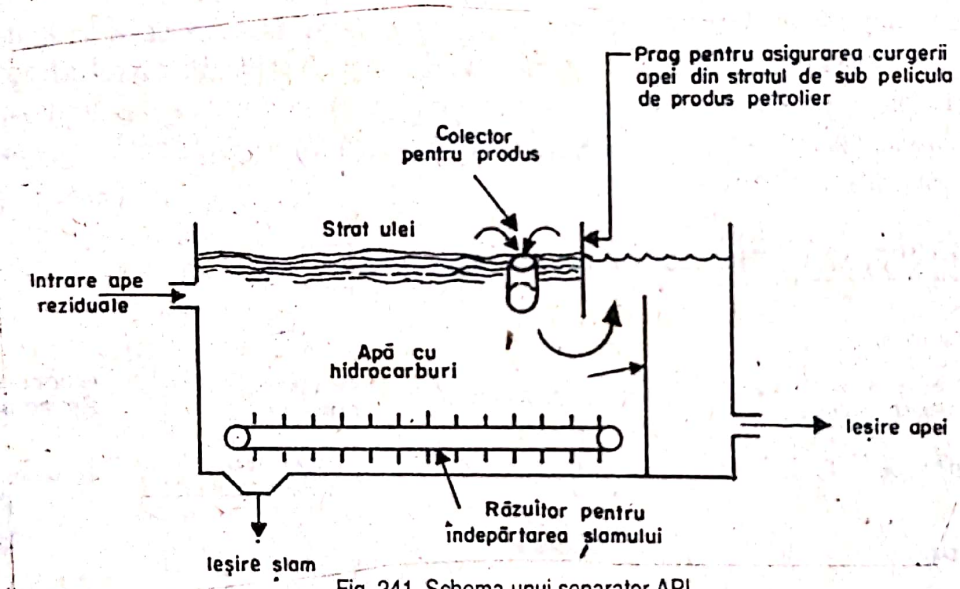


Fig. 241. Schema unui separator API.

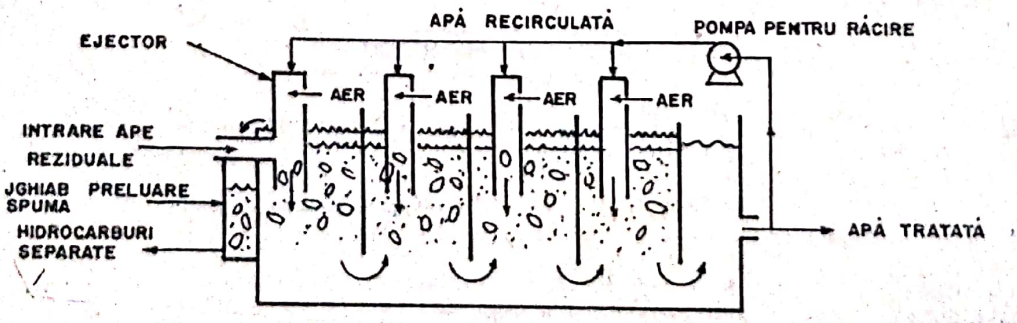


Fig. 242 . Schema instalației de flotație

Tratarea secundară cuprinde tratarea biologică (cu ajutorul microorganismelor) în bazine de aerare.În funcție de impurificatorii prezenți în apele reziduale apele reziduale se tratează prin: absorbție, adsorbție fizică, adsorbție catalitică, chemosorbție, conversie, metode combinate.

Scanned with OKEN Scanner

tratare cu contactoare din fibre. Se tratează: gaze, GPL, butan, benzine, petroluri, motorine, distilate ușoare de vid, uleiuri cu (hidroxid de sodiu, amine și acid) folosind contactoare din fibre (Fiber film technology, Licențiator firma Meichem Co). În figura 243 este dată schema unui vas de tratare, folosind contactoare din fibre.
Contactul intim dintre alimentare și soluția apoasă se realizează prin circulația echicurentă în contactorul din pachetul compact cu fibre subțiri și lungi - introduse în cilindru. Fibrele sunt diferite în funcție de compoziția alimentării și de natura impurficatorilor, ce urmează a fi îndepărtați. Pentru îndepărtarea H_2S și a mercaptanilor din gaze, GPL și butani cu amine se folosesc filme din fibre denumite Thiolex. Pentru purificarea de H_2S și CO_2 a gazelor, GPL și butanilor cu amine se folosesc filme din fibre denumite "aminex". Pentru extracția mercaptanilor cu un consum minim de sodă, se folosește sistemul Thiolex.

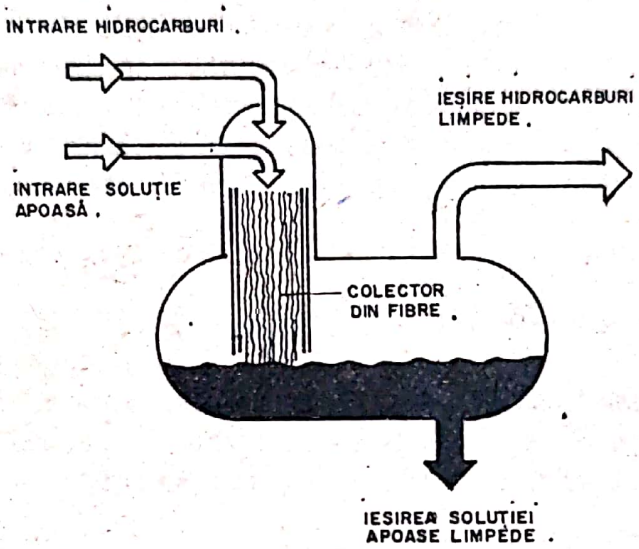
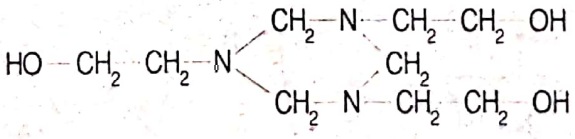


Fig. 243. Schema unui aparat de tratare a gazelor și produselor petroliere folosind contactoare din fibre(Licențiator Merichem Co).

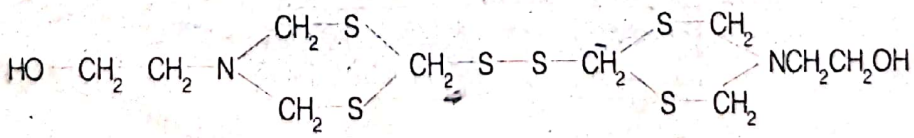
tratarea cu hidroxid de sodiu, operație aplicată în vederea eliminării substanțelor acide existente în mod natural în fracțiunile de țiței. Substanțele din această categorie sunt:hidrogenul sulfurat, dioxidul de carbon, sulfura de carbonil, mercaptanii alifatici inferiori, fenolii, mercaptanii arilici, acizii grași, acizii naftenici. Mercaptanii alifatici inferiori reacționează cu hidroxidul de sodiu conform ecuației [100]:

$$RSH + NaOH \leftrightarrows RSNa + H_2O$$

triazine, alcanolamine folosite la tratarea gazelor naturale pentru îndepărtarea H_2S, dintre care sunt recomandate hexahidrotriazina cu formula:



lichid care recționează instantaneu cu H_2S, rezultând:



Nu reacționează cu CO_2. Concentrația admisibilă a H_2S în gazele naturale este de cca 4 ppm. Se asigură o eficiență de 98-100%. Se injectează 0,0042 l la 1000 mc pentru fiecare ppm de H_2S. Produsul rezultat este iritant dar nu este corosiv [29].
Tribologie, știința care se ocupă cu studiul comportării lubrifianților asupra motoarelor și a suprafețelor metalice (efecte mecanice prin frecare și acțiuni chimice) în condițiile de lucru din exploatare. De exemplu pentru uleiurile de nave studiile de tribologie se fac la temperatura de 220°C).
Trinitrotoluen: Substanță cristalizată de culoare galben deschisă, preparată prin acțiunea acidului azotic asupra toluenului (M 227,13). t_t= 81 °C, gr. sp. = 1,59 kg/dm^3, t_{inf} = 290 °C; cel mai important exploziv. (sin. trotil)
trioxizi, oxizi în care atomii caracteistici sunt legați cu trei atomi de oxigen ca de exemplu: SO_3; SeO_3, $Cr\ O_3$ etc.

Scanned with OKEN Scanner

trioxizi de crom. CrO_3, anhidridă cromică, cristale mici prismatice cărămizi t_t = 190°C. Oxidant puternic.
trioxizi de sulf, SO_3, substanță solidă cristalizată de culoare albă cu t_t 15°C.
triunghiul focului, prezența combustibilului, a oxigenului și a sursei de aprindere sunt cele trei componente ale focului. În industria de prelucrare a hidrocarburilor, scăpările accidentale de substanțe combustibile cu aerul din atomosferă formează amestecuri combustibile, iar apariția unor surse de aprindere în aceste zone pot declanșa incendii și explozii.
tuburi termice, elemente de transfer de căldură de la gazele arse cu temperaturi de până la 200°C, altui fluid care se încălzește, ca de exemplu, aerul de combustie.
turbină, motor care transformă energia înmagazinată de un agent fluid în energie mecanică utilă, constând dintr-un stator (uneori cu palete) în interiorul căruia, sub acțiunea fluidului de lucru, se rotește un rotor prevăzut cu palete. Asupra paletelor sunt îndreptate jeturi de fluid dintr-o serie de ajutaje montate pe stator, care pun astfel în mișcare rotorul. După natura fluidului motor există: turbine cu abur, turbine cu gaze și turbine hidraulice.
turboexpander, mașină de expansie a gazelor, care se folosește cu scopul antrenării unor turbine și/sau a unor generatoare de curent (ca în cazul instalațiilor de cracare catalitică). Puterea la arborele turboexpanderului se calculează cu relația:

$$N_A = \eta_T \cdot \frac{G \cdot R \cdot T_0}{102} \cdot \frac{k}{k-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]$$

în care: N_A- puterea la arborele turboexpanderului, η_T - randamentul global al turboexpanderului (0,78-0,8), G - debitul masic al gazelor, kg/s; R - constanta generală a gazelor; T_o - temperatura de intrare a gazelor ; k - coeficient adiabatic; p_1 - presiunea gazelor la intrare în expandor, kg/cm^2 abs; p_2 - presiunea gazelor la ieșire din expandor.
turnesol, indicator a cărui soluție este folosită în analizele volumetrice ca indicator. În mediu acid are culoarea roșie. În mediul bazic este de culoare albastră.
turnuri de răcire, construcții speciale destinate răcirii apei recirculate cu aerul din atmosferă. Răcirea apei în turnurile de răcire are loc și ca urmare a evaporării ei parțiale. În figrua 244 sunt prezentate schemele unor turnuri de răcire.

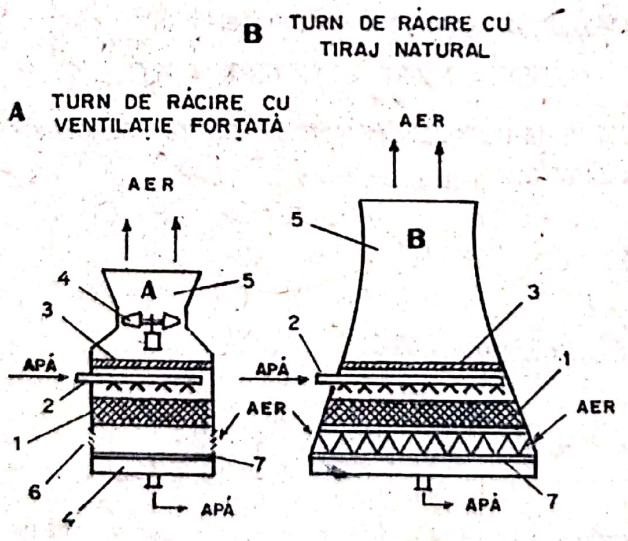


Fig. 244. Schemele unor turnuri de răcire.
Legendă: 1 - Elemente de dispersie a apei; 2 - Distribuitor; 3 - Sistem de reținere a picăturilor de apă - din aerul care iese din turn; 4 - Ventilator; 5 - Turn pentru realizarea tirajului; 6 - Jaluzele pentru reglarea admisiei de aer (în special în timp de iarnă pentru a preveni înghețul); 7 - Sistem de captare a peliculei de produs petrolier.

În timp ce vara în turnurile de răcire se evaporă cca 0,16% de apă la fiecare grad de reducere a temperaturii apei, în timp de iarnă se evaporă cca. 0,08%.

Scanned with OKEN Scanner

țiței sinonim petrol brut, cea mai importantă sursă energetică fosilă. Țițeiul a fost extras începând cu sfârșitul anului 1850. România fiind prima țară din lume înregistrată în statistica mondială cu producție de țiței. M: 200 - 470; d de la 0.65 la 1.05. Petrolurile cu d < 0,83 sunt țițeiuri ușoare, cele cu 0,830 < d < 0,860 sunt țițeiuri medii iar cele cu d > 0,860 țițeiuri grele. Inițialul de fierbere de regulă este > 28° C, % de distilat la 360 °C variază foarte mult și poate fi cuprins între 25% și 55%. Temperaturile de congelare sunt cuprinse între –52°C și +36°C și depind de conținutul de parafină, de conținutul în fracții ușoare și conținutul de compuși asfaltici. Căldura specifică este de 1,7 - 2,1 kJ/kg K. Puterea calorifică inf. 43,7 - 46,2 MJ/kg; constanta dielectrică 2,0 - 2,5; Conductibilitatea electrică $2 \cdot 10^{-10}$ - $0,3 \cdot 10^{-18}$ S cm^{-1}. Temperatura de inflamare este cuprinsă între - 35 și 120°C. Petrolul reprezintă un amestec de cca 1000 substanțe individuale din care cea mai mare parte o reprezintă hidrocarburile lichide (> 500, sau în mod curent 80-90 % masă) heterocompuși (4-5%), din care cei cu sulf predomină (cca 250) cei cu azot (>30) cei cu oxigen (~85), deasemenea compuși organo-metalici (în principal cu Vanadiu și Nichel). În rest hidrocarburi gazoase (C_1-C_4) de la zecimi de procente până la 4%, apă de la urme până la 10%, săruri minerale (în principal cloruri 0,1-4000 mg la litru) soluții de săruri organice, acizi organici, particule de nisip, argile și alte impurități mecanice. Conținutul în sulf al țițeiurilor tinde să crească cu excepția celor din zăcămintele exiistente în Africa. Proporția de metale ca: Vanadiu, Nichel, Fier, etc., crește de regulă cu creșterea conținutului în asfaltene. Condițiile de calitate tipice pentru țițeiurile livrate de schelele petrolifere sunt date în tabelul 246.

Tabelul 246. **Condiții tipice de calitate pentru țițeiurile livrate de schelele petrolifere.**

Condiții de calitate	Unități de măsură	I	II	III
conținut de apă	% max.	0.05	1,0	1,0
conținut de cloruri	mg/l, max.	100	300	1800
impurități mecanice	% max.	0.05	0,05	0,05
presiune de vapori	mm Hg	500	500	500

Există o mare diversitate de țițeiuri (peste 2000) printre care: țițeuri ușoare, parafinice, cu densități de 0.825-0.840, cu un pontețial de produse albe de peste 50% vol;

-țițeiurile naftanice și nafteno-parafinice cu densități în jur de 0,860 care se valorifică superiori în rafinăriile profilate pe producerea benzinelor superioare, a hidrocarburilor aromatice, a uleiurilor lubrifiante și a produselor distilate;

-țițeiurile grele cu densități de peste 0,860 și conținut de produse albe de până la 40% vol;

-țițeiuri foarte grele cu densități de peste 0,900 și cu conținuturi de produse albe sub 30% vol;

În tabelul 247 este dată clasificarea țițeiuriurilor după compoziția chimică (tipul de hidrocarburi conținute).

Tabelul 247. **Clasificarea țițeiuriurilor după compoziția chimică**

Tipul de țiței	Hidrocarburi %		
	alcani	cicloalcani	arene
parafinos	46-61	22-32	15-25
neparafinos	15-26	61-76	8-13
semiparaafinos	42-45	38-39	16-29
semiasfaltos	27-35	36-47	26-32
asfaltos	0-8	57-58	25-40

Profesorul C. Creangă, a elaborat o metodă de clasificare a țițeiuriurlor bazată pe indici structurali, funcție de conținutul de hidrocarburi notate cu C_p, C_N, C_A, pentrù carbon parafinic, respectiv naftenic și aromatic și a utilității practice precum continutul de sulf (S) conținut de ceară (c), conținut de rășini și asfaltene (r) procent de distilat la 200°C (d). Metodă elaborată este cunoscută sub denumirea de metodă Carpatică [27]. În tabelul 248 se prezintă calsificarea țițeiurilor după metoda Carpatică.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 248. **Clasificarea țițeiurilor după metoda Carpatică [119]**

Formația geologică	Indici structurali			Indici de calitate				Clasa	Grupa
	C_P	C_N	C_A	c	r	s	d		
Sarmațian	64	27	9	10	7	0,18	33	parafin-naftenic	ceros-puțin rășinos-nesulfuros
Helvețian	62	30	8	8	8	0,20	24	parafin-naftenic	ceros-puțin rășinos-nesulfuros
Meoțian	52	34	14	1	19	0,36	21	parafin-naften-aromatic	neceros-rășinos-nesulfuros
Helvețian	52	34	14	3	13	0,27	32	parafin-naften-aromatic	ceros-rășinos-nesulfuros
Dacian	48	37	15	2	21	0,5	22	naften-aromatic	neceros-rășinos-nesulfuros
Meoțian	62	27	11	2	17	0,5	22	parafin-naften-aromatic	ceros-rășinos-nesulfuros
Sarmațian	69	20	11	11	13	0,5	18	parafin-naften-aromatic	ceros-rășinos-nesulfuros
Oligocen	62	24	14	13	12	0,42	25	parafin-naften-aromatic	ceros-rășinos-sulfuros
Oligocen	58	29	13	13	13	0,62	21	parafin-naften-aromatic	ceros-rășinos-nesulfuros

În tabelul 249 sunt date caracteristicile unor țițeiuri.

Tabelul 249. **Caracteristicile unor țițeiuri [38,48,101]**

Proveniența	d_4^{20}	S %gr	N %gr	t_{cong} °C	vâscozitate la		distilă la °C % vol.				
					25 °C cSt	37,5 °C cSt	75	125	175	225	275
Boldești	0,850	0,27	0,210	22	13,50	9,50	7,0	12,0	23,5	32,0	40,0
Cobia	0,871	0,24	0,100	-22	8,50	5,45	7,5	15,0	24,5	32,0	42,0
Moreni	0,889	0,23	0,110	-60	10,65	8,55	6,5	15,5	29,0	39,0	46,0
Cartojani	0,9126	0,36	–	-50	90,54	36,00	–	1,2	2,3	6,0	16,0
Suplac	0,9557	0,17	–	-6	2000,0	460,0	–	–	1,2	4,3	9,0
Marea Neagră	0,843	0,17	–	-27		4,6					
Africa -											
Algeria	0,841	0,12	0,062	-15	7,40	5,80	2,1	11,4	21,6	32,4	44,2
Libia	0,845	0,20	0,081	-15	6,87	4,30	0,7	7,4	23,0	36,3	51,5
Nigeria	0,809	0,05	0,012	7,5	2,80	2,40	4,9	19,8	35,0	47,0	62,4
Asia -											
Iran	0,950	3,68	0,300	4,5	–	2639*	1,8	5,7	9,9	15,0	23,8
Kuwait	0,865	1,82	0,096	-15	9,40	7,70	3,3	11,3	22,1	31,9	41,5
Arabia Saudită	0,861	2,14	0,114	-15	10,73	8,00	5,2	12,8	23,2	33,1	43,8
Arabian ușor	0,8529	1,69	0,040	-23		5,74					
Irak - Kirkuk	0,8418	1,99				5					
Kazahstan-Jetâbovskaia	0,8492	0,10	0,110								
Rusia -											
Siberia de vest	0,859	1,2-1,6	0,13-0,17		5,8			7,5	17		
Belebeiscaia	0,8304	0,82	0,12	-33	4,66	2,65	7,6	17,1	28,1	38,2	47,8
Magutovscaia	0,8967	3,00	0,28	-28	57,41	18,16	3,1	7,9	13,8	19,3	27,5
Atavscaia	0,8285	0,04	0,02	-42	9,00	4,37	3,7	13,0	22,4	31,0	39,1
Mihailovscaia	0,7904	0,48	0,04	-8	2,58	–	10,0	20,5	31,2	42,9	53,0
America -											

Scanned with OKEN Scanner

Proveniența	d_4^{20}	S %gr	N %gr	t_{cong} °C	vâscozitate la		distilă la °C % vol.				
					25 °C cSt	37,5 °C cSt	75	125	175	225	275
Canada	0,845	0,64	–	-15	–	5,20	2,9	15,7	26,9	36,2	47,4
Cuba	0,887	0,90	0,166	-15	10,95	1,50	1,7	12,7	23,1	31,8	43,5
Venezuela	0,991	5,54	0,604	35	–	6000*	–	–	2,2	5,3	15,1
California (Long Beach)	0,9182	1,29				4,5		13,7	18,3		
East Texas	0,8378	0,25				5		22,9	38,9		
Kansas-Eldorado	0,8408	0,18				5,2		32,1	45,4		
Mexic-Posa Rica	0,8811	1,77				15,7		19,3	28,5		
Maya	0,9139	3,15		-3	165,3	cocs Conradson 10%					

*) secunde Saybolt Universal

În tabelul 250 sunt date principalele țări producătoare de țiței și rezervele de țiței.

Tabelul 250. **Principalele țări producătoare de țiței și rezervele evaluate**

Nr. crt.	Țara	Producție (* 10^6 mc)		Rezerve evaluat (*10^9 mc)
		1989	1993	
1	Canada	79,49		7,93
2	Mexic	143,08		13,75
3	SUA	44,51		39,22
	America de Nord		754	60,9
4	Argentina	31,78		1,62
5	Brazilia	31,78		
6	Columbia	15,89		
7	Ecuator	15,89		
8	Trinidad	15,89		
9	Venezuela	111,2		
	America de Sud	222,4		29,45
10	Anglia	95,39		5,548
11	Italia			0,413
12	Norvegia	95,39		4,149
13	Olanda			0,206
14	Alte țări vest-europene	15,89		0,779
	Europa de Vest	222,57		11,095
15	Grecia			0,0318
16	România	7		1,065
17	Alte țări est-europene	10		0,557
	Europa de Est (fără Rusia)	20		1,6528
18	Rusia (+ foste CIS)	667,7		44,9
	EUROPA		756	
19	Algeria	63,69		
20	Angola	31,79		

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Tara	Producție (* 10^6 mc)		Rezerve evaluat (*10^3 mc)
		1989	1993	
21	Egipt	47,69		
22	Gabon	15,89		
23	Libia	79,49		
24	Nigeria	95,38		
25	Alte țări africane	15,89		
	AFRICA	349,82		24,23
26	Arabia Saudită	280,0		59,88
27	Bahrein			0,158
28	Emiratele Arabe Unite	111,28		13,1
29	Iran	159,74		20,68
30	Iraq	159,74		25,73
31	Kuweit	95,39		17,82
32	Oman	31,79		1,76
33	Qatar	15,89		1,35
34	Siria	15,89		0,52
35	Zona neutră	15,89		3,29
36	Alte țăti din Orientul Mijlociu	15,89		0,95
	Orientul Miljlociu	901,5		145,238
	Țările din OPEC		1049	
37	Afganistan			0,06
38	Australia	31,7		1,319
39	Bangladesh			0,03
40	Burma			0,25
41	China	158,9		12,3
42	India	31,7		1,526
43	Indonezia	79,49		5,516
44	Malaezia/Brunei	47,69		2,559
45	Pakistan			0,158
46	Tailanda			0,19
47	Vietnam			0,635
	ASIA / OCEANIA	365,65	242	24,543
48	Alte țări din lume		1116	
Total mondial		3434	3917	342,0088

Raportul dintre rezervele de țiței descoperite față de producția de țiței a anului 1993 este de cca 40 ani.
În figura 245 este dată ponderea țițeiului din consumul mondial de energie în perioada 1970 - 2020, iar în figura 246 producțiile de țiței pe zone geografice.

Scanned with OKEN Scanner

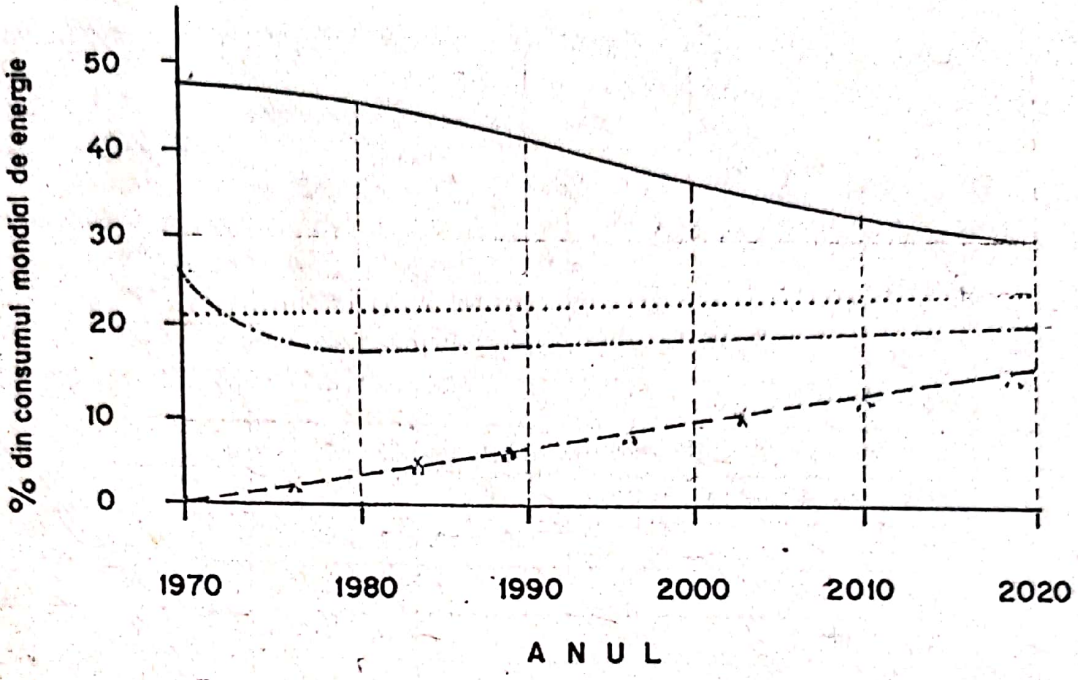


Fig. 245. Structura surselor energetice la nivel mondial

Legendă: — Țiței; ... Gaze naturale; – · – · – Combustibili solizi; –x–x– Alte surse de energie (inclusiv energia nucleară și refolosită)

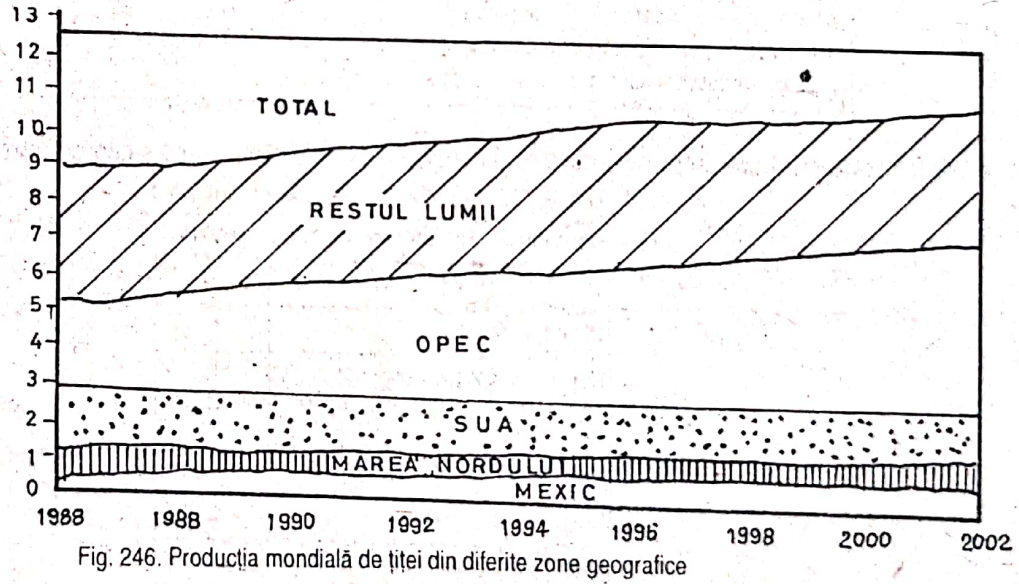


Fig. 246. Producția mondială de țiței din diferite zone geografice

Scanned with OKEN Scanner

uleiuri albe, sunt uleiuri speciale folosite în prepararea unor substanțe cosmetice și a unor uleiuri medicinale. În tabelul 251 se dau condițiile tipice de calitate ale unor uleiuri albe

Tabelul 251. **Condiții de calitate pentru uleiuri albe**

Proprietăți	cosmol		ulei medicinal
	I	II	
d_4^{20}	–	–	0,860
$t_{inf.}$ AP °C	min. 180	–	185
$t_{inf.}$ M °C		160	
vâscozitatea la 50 °C, °E	2	2	3
culoare Stammer, SUW la 15 °C, min.	270	270	270
număr de neutralizare, mg KOH/g, max.	0,05	0,05	0
cenușă, %, max.	0,01	0,01	0,01
$t_{fierbere}$, °C, min.			360
$t_{tulburare}$, °C max.	–	12	12
pour point	-15		
gust, miros	fără	fără	fără
alcalinitate, aciditate, impurități mecanice, apă, compuși oxidabili, grăsimi (vegetale + animale)	lipsă		

uleiuri industriale sunt uleiuri pentru mașini și utilaje industriale care se clasifică conform tabelului252.

Tabelul 252. **Clasificarea uleiurilor industriale**

Denumirea uleiurilor	Notare
Uleiuri industriale	I
Uleiuri de cilindru	C
Uleiuri de compresoare	K
Uleiuri de turbine	Tb
Uleiuri penttru instalații frigorifice	F
Uleiuri pentru lagăre	L
Uleiuri pentru transmisii industriale	TIN
Uleiuri pentru glisiere	G

Diferențierea uleiurilor pentru mașini și utilaje industriale se face prin litere care indică utilizarea. urmată de valoarea vâscozității în cSt la temperatura de 50 °C sau 100 °C. Pentru uleiurile industriale ISO (International Standardization Organization) a elaborat o clasificare bazată pe vâscozitatea la 40 °C, condiția cea mai apropiată de condițiile din exploatare. Conform acesteia, uleiurile sunt împărțite în 18 clase, cu vâscozități de la 2 până la 1500 cSt.

uleiuri minerale (petroliere), sunt fracții petroliere cu temperaturi de fierbere cuprinse între 300 - 600 °C. reprezentând amestecuri de hidrocarburi parafinice, cicloparafinice, aromatice și nafteno-aromatice, compuși heterociclici cu S, N, O și unii compuși organometalici cu: V, Ni, Fe, Cu etc. Vâscozitățile diferitelor hidrocarburi variază de la 2-3 până la 600-1100 mm^2/s (la 100°C). Conținutul de hidrocarburi într-un ulei petrolier. tipic, în % vol (compoziție medie): hidrocarburi parafinice *normale* 13,7; *izoparafine* 8,3; cicloparafine: *monociclice* 18,4; *biciclice* 9,9; *tri și policiclice* 16,5; hidrocarburi aromatice monociclice 10,5; hidrocarburi nafteno-aromatice monociclice 8,1; biciclice 6,6; policiclice 8,0. Conținut de alți compuși (% masă): *compuși cu sulf*: 0,05-0.07 (calculat în sulf); *compuși cu azot*: nu mai mult de 0,5 (calculat în azot); *compuși organo-metalici*: până la 0,01. Uleiurile petroliere pot fi uleiuri distilate obținute prin distilarea în vacuum a păcurii, uleiuri reziduale obținute prin

Scanned with OKEN Scanner

dezasfaltarea cu propan a rezidului de la distilarea în vacuum a păcurii, uleiuri solventate, deparafinate, hidrofinate și compoundate pentru îndepărtarea compușilor nedoriți, coborârea temperaturilor de congelare și încadrarea în condițiile de calitate corespunzătoare diferitelor uleiuri comerciabile. După principalele întrebuințări uleiurile minerale se clasifică conform STAS 871.

După nivelul de aditivare, corespunzător severității condițiilor de lucru, există uleiuri: regular, (pot conține depresant și ameliorator de indice de vâscozitate); premium, uleiuri aditivate (conțin aditivi antioxidanți, anticorosivi, etc.); super (Heavy duty) cu conținut mare de aditivi.

Proprietățile reologice ale uleiurilor includ practic vâscozitatea, variația vâscozității cu tempera (indicele de vâscozitate) și cu presiunea, comportarea înainte de solidificare (punct de congelare) [100]. În tabelul 253 este dată clasificarea uleiurilor după domeniile de utilizare.

Tabelul 253. **Clasificarea uleiurilor după domeniul de utilizare**

Tip	Simbol
de motoare cu carburator	M
de motoare Diesel	D
de motoare de aviație	AVI
de transmisie industrială	TIN
de transmisie prin angrenaje	T
de transmisie hidraulică	T
de tubine	Tb
pentru prelucrarea metalelor	P
lichide emulsionabile pentru prelucrare metalelor	PC

uleiuri multigrade, sunt uleiurile care asigură lubrifierea într-un interval de vâscozități mai larg și se notează prin clasele de vâscozități extreme. În tabelul 254 sunt date clasele de vâscozități pentru uleiurile multigrade iar în tabelul 255 caracteristicile uleiurile multigrade extra și ale uleiurilor pentru motoare cu aprindere prin compresie.

Tabelul 254 **Uleiuri multigrade**

Clasa de vâscozitate SAE	Vâscozitatea la -17,8 °C				Vâscozitatea la 98,8 °C			
	cSt		°E		cSt		°E	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
5 W	–	869	–	115	3,86		1,30	
10 W	1303 *	2606 *	172 *	344	3,86		1,30	
20 W	2606 *	10423	344 **	1376	3,86		1,30	
20					5,73	9,62	1,43	1,80
30					9,62	12,93	1,80	2,12
40					12,93	16,77	2,12	2,52
50					16,77	22,68	2,52	3,19

*) vâscozitatea minimă la -17,8 °C dispare ca limită, dacă vâscozitatea la 98,8 °C este peste 4,18 cSt (2,249 °E)

**)vâscozitatea minimă la -17,8 °C dispare ca limită, dacă vâscozitatea la 98,8 °C este peste 5,73 cSt .

În mod obișnuit, uleiurile multigrade acoperă intervalul de vâscozitate de la clasa SAE 10 W până la clasa SAE 40. De exemplu, uleiul multigrad SAE 10 W-30 posedă caracteristicile de vâscozitate și ușurința de pornire a motorului la rece ale unui ulei SAE 10 W (1250-2500 cP la - 18°C) și vâscozitatea unui ulei SAE 30 la temperatura de funcționare în regim normal (9,3-12,5 cSt la 100°C). În ultimii ani au apărut uleiuri unice care acoperă o gamă mai mare de vâscozități: SAE 5 W-30 și 10 W-50.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 255. **Caractristicile principale ale uleiuriulor multigrade Extra și ale uleiurilor pentru motoare cu aprindere prin comprimare Super 1**

Caracteristici principale	STAS 9171		STAS 9170	
	10W-30 Extra	20W-40 Extra	D 30 Super1	D 40 Super 1
Vâscozitate la 100 °C	9,6-12	13-15	10,5-12	113-14.5
la -18 °C(extrapolat), cSt max.	2600	10000	–	–
Vâscozitate Engler la 50 °C	6	9	7,5-9	10-12
Indice de vâscozitate	115	115	90	90
Punct de inflamabilitate, °C max.	170	205	210	215
Punct de congelare, °C max.	-25	-25	-20	-20
Cenușă (sulfat), % max.	1,5	1,5	1,5	1.5
Cifra de bazicitate, mg. KOH/g , min	1	1	3	3
Stabilitatea spumei, ml. spumă după 10 min. de repaos, la 24 °C	10	10	300	300
la 93.5 °C	10	10	25	25
Elemente active, % min:				
- zinc	0.08	0,08	0,08	0.08
- fosfor	0,08	0,08	0,08	0.08
- bariu	0,40	0,40	0,30	0.30
- calciu	–	–	0,07	0,07

În tabelul 256 sunt date caracteristicile unor uleiuri neaditive și a unor lichide hidraulice.

Tabelul 256. **Caracteristici speciale ale unor uleiuri neaditivate și lichide hidraulice**

Tipul uleiului	gr. specifică d_4^{15}	vâscozitate cSt/100 °C	IV	Temp de fluiditate °C	Cocs Conradson %
Ulei auto ușor	0,875-0,900	5-9/100	–	-23 – -9	0,03-0,3
Ulei auto mediu	0,885-0,920	10-16/100	–	-18 – -4	0,1-0,5
Ulei auto greu	0,890-0,935	14-30/100	–	-18 – -4	0,2-0.8
Diesel ușor	0,890-0,915	25-48/50	40-95	-23 – -12	0,2-0.5
Lichide hidraulice	0,875-0,900	10-50/50	40-110	-30 – -10	–
Ulei de turbină, ușor	0,880-0,890	10-17/50	–	-18 – 2	0,02-0.1
ulei de turbină, mediu	0,875-0,895	17-37/50	–	-18 – 2	0,05-0.3
ulei de turbină, greu	0,885-0,900	15-55/50	–	2	0,1-0.4
ulei pentru motoare de aviație, ușor	0,895-0,910	10-17/100	90-100	-30 – -15	0,1-0.5
ulei pentru motoare de aviație, greu	0,905-0,915	20-30/100	90-100	-18 – -5	0,2-0.8
ulei electroizolant	0,875-0,890	20-35/20	–	-50 – -35	–
ulei frigorific usor	0,865-0,895	12-16/50	–	< -30	–
ulei frigorific pentru mașini, greu	0,885-0,905	30-35/50	–	< -23	–

uleiuri naftenice sunt uleiuri produse din țiteiuri naftenice, destinate lubrifierii compresoarelor frigorifice și fabricării uleiurilor de transformator. Aceste uleiuri au temperaturi de curgere scăzute, temperaturi de floculare foarte scăzute și sunt rezistente la oxidare. Au deasemenea o stabilitate dielectrică ridicată. Uleiurile naftenice destinate instalațiilor frigorifice, în special pentru cele ermetic închise, oferite de AGIP - sub denunmirea de AGIP OCF - au caracteristicile date în tabelul 257.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 257. **Uleiurile naftenice destinate instalațiilor frigorifice.**

	22	32	46	68
vâscozitate la 40 °C, cSt	21,6	29,1	42,4	61,3
vâscozitate la 100 °C, cSt	3,7	4,4	5,4	6,8
indice de vâscozitate	16	18	39	43
temperatură de inflamare, °C	174	180	192	202
temperatură de curgere, °C	-40	-40	-44	-37
temperatură de floculare, °C	-60	-56	-56	51
d^{15}, kg/l	0,886	0,889	0,895	0,898

Calitatea tipică a uleiurilor de transformator este dată în tabelul 258.

Tabelul 258. **Calitatea tipică a uleiurilor de transformator**

temperatura de inflamare, PM °C	**min. 135**
vâscozitate la 20 °C, °E	max. 4,5-5
vâscozitate la 50 °C, °E	max. 1,8
pour point, °C	max. -25/-45
număr de neutralizare , mg KOH g	max. 0,03
cenușă %	max. 0,004-0,005
tangenta unghiului de pierdere	$5 \cdot 10^{-3}$
constanta dielectrică,	min. 125
stabilitate (metoda Kissling)	max. 0,1
alcalinitate, aciditate, impurități mecanice	lipsă

uleiuri parafinice, sunt uleiuri obținute prin distilarea în vacuum a reziduului de la distilarea atmosferică a țițeiurilor naftenoparafinice, cu intervale de distilare cuprinse între 300 și 500 °C și care au în compoziția lor un procent ridicat de hidrocarburi de tipul:

În fracțiile distilate pentru fabricarea uleiurilor se găsesc și procente relativ mici de hidrocarburi alcanice solide cu masă moleculară mare. Uleiurile parafinice de bază, cu indici de vâscozitate ridicați sunt cunoscute pe piața mondială în special prin denumirea de uleiuri neutrale (Neutral Oils). Principalele caracteristici ale unor uleiuri neutrale sunt date în tabelele 31 și 259.

Tabelul 259. **Caracteristicile unor uleiuri neutrale.**

Denumirea uleiurilor neutrale	cSt		°E		$t_{congelare}$ °C	cifra de cocs %
	50 °C	100 °C	50 °C	100 °C		
100 N	13,1	3,84	2,13	1,29	-15	< 0,03
150 N	19,1	5,0	2,77	1,39	-15	< 0,03
250 N	31	6,77	4,2	1,55	-15	< 0,03
500 N	67,5	10,8	8,91	1,91	-12	< 0,04
Bright -stock SUS-2500	259	30	34,1	4,07	-10	< 0,35

uleiuri pentru motoarele cu ardere internă trebuie să posede rezistență la oxidare, acțiune detergent-dispersantă, acțiune neutralizantă, vâscozitate convenabilă (IV ridicat), stabil la acțiuni mecanice și

Scanned with OKEN Scanner

termice), volatilitate mică, protecție contra depunerilor, rezistență la uzură și la spumare. Clasificarea SAE (STAS) a uleiurilor pentru motoarele autovehicolelor este dată în tabelul 260.

Tabelul 260. **Clasificarea SAE a uleiurilor pentru motoare (vâscozități în sec. Seybold)**

clasa SAE	-17,78 °C	37,78 °C	54,44 °C	98,89	indice de vâscozitate
	0 °F	100 °F	130 °F	210 °F	
5 W	max. 1250 CP	—	—	min. 3,8 cSt	—
10 W [1]	(5000-10000)	—	90-120	—	(100 ÷)
20 W [2]	(10000-40000)	—	120-185	—	(100÷)
10	—	—	90-120	—	—
20	—	(231-384)	120-185	(50-60)	(23-112)
30	—	(385-550)	185-255	(60-69)	(65-106)
40	—	(550-652)	255-(293)	(69)-80	(88-116)
50	—	(652-1244)	(293-397)	80-105	(46-103)
60	—	—	—	105-125	—
70	—		—	125-150	—

1) Valorile din paranteză nu sunt stabilite în mod oficial dar sunt folcsite industrial la comercializarea uleiurilor.
2) Uleiurile SAE 10W și 20 W au litera "W" Winter sunt destinate folos'rii pe timp de iarnă.

uleiuri pentru transmisii mecanice (prin angrenaje) și transmisii hidraulice sunt uleiuri cu destinații speciale după tipul serviciului pe care îl au în exploatare. În tabelul 261 este dată clasificarea SAE a uleiurilor pentru transmisii mecanice.

Tabelul 261. **Clasificarea SAE a uleiurilor pentru transmisiile mecanice ale autovehiculelor**

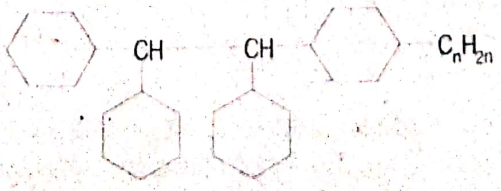
Clasa SAE	Temperatura maximă pentru 1500 P, °C*	Vâscozitatea, cSt la 100 °C	
		minimă	maximă
75 W	- 40	4,1	–
80 W	- 26	7,0	–
85 W	- 12	11,0	–
90	–	13,5	24,0
140	–	24,0	41,0
250	–	41,0	–

*) Vâscozimetru rotativ Brookfield

uleiuri pentru turbine, una din condițiile principale de calitate la uleiurile pentru turbine o reprezintă rezistența la oxidabilitate (pentru turbine mici 250 min iar pentru turbinele de puteri mari 800-1000 min). Un gram din anumite uleiuri speciale aditivate poate să asigure ungerea a 25 m^2 (se previne ruperea filmului de ulei).

uleiuri sintetice, sunt uleiuri pentru temperaturi deosebit de înalte care prezintă următoarele proprietăți: stabilitate la oxidare, la temperaturi ridicate; comportare inertă la acțiunea oxigenului; proprietăți superioare la curgere; indici de vâscozitate ridicați, fără aditivi. Uleiurile sintetice sunt realizate din: polialchilglicoli; efirii acizilor bibazici; hidrocarburi sintetice; siliconi (care au proprietăți deosebite la temperaturi ridicate și la temperaturi scăzute, dar nu satisfac ungerea oțel pe oțel).

Structura unor hidrocarburi sintetice din compoziția unui ulei sintetic poate fi:



Scanned with OKEN Scanner

Uleiurile sintetice s-au comportat bine în numeroase aplicații speciale (rezistență la foc, satisfacerea condițiilor de lubrifiere la temperaturi scăzute, durată lungă de folosire, etc). Uleiurile sintetice pe bază de nehidrocarburi, atacă mulți dintre elastomerii din care se confecționează garniturile de etanșare sau prezintă stabilitate hidraulică relativ mică. Firma AGIP - produce un ulei sintetic, pe bază de hidrocarburi sintetice, cu denumirea comercială Agip Betula S destinat lubrifierii echipamentelor frigorifice și a altor mașini care funcționează la temperaturi foarte scăzute. Caracteristicile tipice ale acestor uleiuri sintetice sunt date în tabelul 262.

Tabelul 262. **Caracteristicile unor uleiuri sintetice destinate lubrefierii echipamentelor frigorifice**

AGIP - Betula	U.M.	22	32	46	68
Vâscozitatea la 40 °C	cSt	29,4	43,9	63,6	94,8
Vâscozitatea la 100 °C	cSt	5,1	6,6	8,4	11,2
Indice de vâscozitate	--	98	102	103	104
$t_{inflamare}$	°C	206	212	226	230
$t_{curgere}$	°C	-55	-55	-55	-51
$t_{floculare}$	°C	<-60	<-60	<-60	<-60
densiate la 15 °C	kg/l	0,841	0,845	0,847	0,851

Uleiurile obișnuite rezistă la sarcini de 28-56 kg/cm^2 în condiții de vibrații. Uleiurile speciale pot rezista până la 127 kg/cm^2. În unele domenii uleiurile sintetice se folosesc în amestec cu uleiurile de bază petroliere, în procente de până la 30% pentru corectrea proprietății uleiurilor de bază. Efirii complecși au indici de vâscozitate ridicați, dar au vâscozități relativ mici. Se comportă mai bine decât hidrocarburile la temperaturi scăzute și au o volatilitate mult mai mică decât hidrocarburile cu aceiași vâscozitate.

ultrasunet, undă elastică având frecvența mai mare de 20 kilohertzi, care nu poate fi percepută de urechea omului. Ultrasunetele se folosesc în industria petrolului, în defectoscopie - cu care pot fi identificate incluziunile și defectele din aparate și conducte, inclusiv în condițiile în care acestea sunt în funcțiune.

ultraviolet, domeniul radiațiilor invizibile, situat în spectru dincolo de violet. Au o frecvență mai mare decât lumina. Au efecte chimice și biologice.

umiditatea gazelor; vaporii de apă prezenți în gaze generează umiditatea gazelor care poate fi exprimată sub formă de: umiditate absolută, caz în care conținutul de vapori de apă se raportează la un metru cub de gaz sau la un kilogram de gaz, și umiditate relativă, caz în care se dă raportul dintre conținutul de vapori de apă din gaze și conținutul maxim posibil de vapori de apă în gazul respectiv, la aceiași temperatură. Cantitatea de apă corespunzătoare saturației este funcție de temperatură și presiune, așa cum rezultă din fig. 247.

Conținutul de vapori de apă la saturație crește cu creșterea presiunii și a greutății moleculare a gazului și cu creșterea temperaturii. Umiditatea relativă se determină din raportul presiunii parțiale a vaporilor de apă conținuți în gaze "p" la presiunea de saturație a vaporilor de apă, la temperatura dată, respectiv:

$$\varphi = \frac{p}{P}$$

în care: φ - umiditatea relativă a gazelor; p - presiunea parțială a vaporilor de apă din gaze în mm Hg; P - presiunea vaporilor de apă saturați la temperatura dată în mm Hg.

Pentru gazele saturate cu vapori de apă:

$$\varphi = \frac{p}{P} = 1$$

Conținutul de umiditate în gaze poate fi determinat cu relația:

$$g = \frac{R_z}{R_n} \cdot \frac{\varphi \cdot p_n}{P - \varphi p_n}$$

în care: g - conținutul de umiditate la 1 kg de gaz uscat, în kg; R_z, R_n - constantele specifice ale gazelor pentru vaporii de apă și gazul uscat în ata m^3/kg. grad; p_n - presiunea de vapori saturați la temperatura dată în mm Hg; P - presiunea din sistemul umed în mm Hg.

Recalcularea volumului de gaze umede în gaze uscate, în condiții normale, se efectuează cu următoarea relație:

Scanned with OKEN Scanner

$$V_{us} = V_{umed} \frac{273}{273+t} \cdot \frac{P-p}{760}$$

în care: V_{us} - volumul de gaze uscate la 760 mm Hg și 0°C, în mc; V_{umed} - volumul de gaze umede în "mc"la temperatura; t °C și presiunea "P", în mm Hg; P - presiunea gazelor umede, în mm Hg; p - presiunea vaporilor de apă, în mm Hg; t - temperatura gazelor, în °C.

În tabelul 263 este dat conținutul de apă g la 1 mc de gaze în condiții de echilibru (saturație) la 101.2 kPa și diferite temperaturi.

Tabelul 263. **Umiditatea gazelor la diferite temperaturi**

Parametrul	Temperatura , °C									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Conținut de apă. g la 1 mc de gaze	5	10,1	19,4	35,9	64,6	114	202	370	739	1950

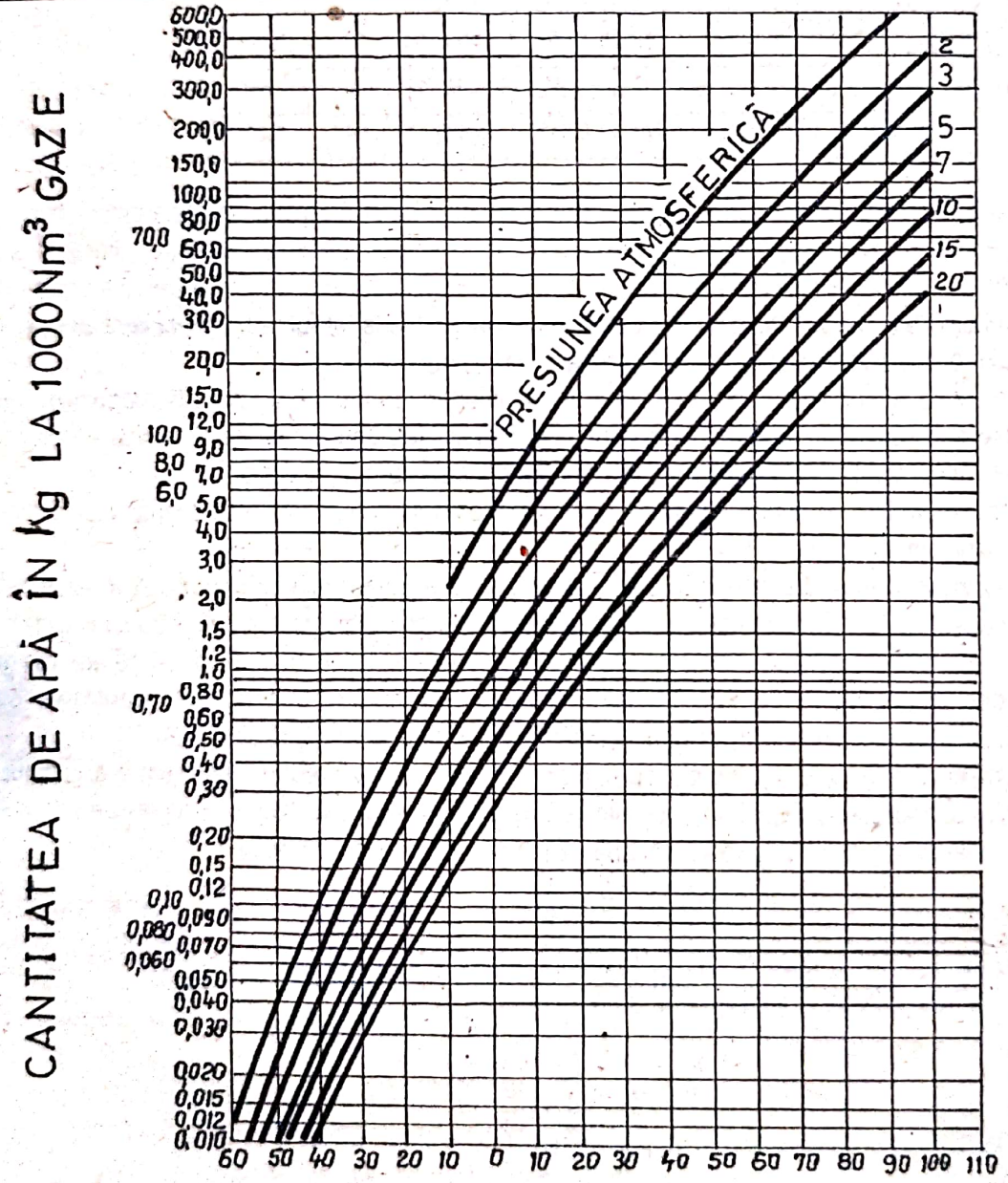


Fig. 247. Umiditatea gazelor naturale

Prezența umidității în gaze, în special în cazul hidrocarburilor gazoase lichefiate, favorizează formarea criohidraților de hidrocarburi în anumite condiții de temperatură și presiune. Metanul cu apa formează hidratul - CH_4 - 7 H_2O. Etanul C_2H_6 . 8 H_2O. Propanul C_3H_8 . 18 H_2O etc Toți acești hidrați sunt sub formă de cristale albe.

Scanned with OKEN Scanner

asemănătoare cu zăpada sau gheața (în funcție de condițiile lor de formare). Temperaturile critice sub care se formează criohidrații în prezența apei sunt: pentru etan 15 °C; pentru propan: 5,8 °C; pentru izobutan: 1 °C. Criohidratii sunt compuși nesaturați ai apei cu hidrocarburile mai ușoare decât pentanii. Ei pot exista în cazurile în care există un exces de umiditate în gaze. În cazurile în care presiunea parțială a vaporilor este inferioară tensiunii de vapori ai criohidraților, aceștia se descompun. Îndepărtarea criohidraților formați în conducte și aparate se poate realiza prin încălzirea gazului, coborârea presiunii sau introducerea în sistem a unor substanțe care să reducă presiunea parțială a vaporilor de apă și în acest fel să crească punctul de rouă al gazelor. Substanta care a căpătat o mai largă utilizare în acest scop este metanolul.

undă, proces periodic în timp, care se extinde spațial. Noțiunea de undă este legată de cele mai multe ori de unde armonice, de formă sinusoidală; există și unde anarmonice și perturbații neperiodice, care se propagă ca și undele.

undă de șoc, undă elastică generată de o sursă a cărei viteză depășește viteza sa de propagare în mediul respectiv, însoțită de o variație locală bruscă a presiunii, după caz a temperaturii și a greutății specifice. În rafinării închiderea instantanee a canalelor de pe conductele de pompare a produselor petroliere pot conduce la unde de șoc ce pot deteriora pompele dacă nu sunt luate măsuri de protecție.

unsori consistente, substanțe care se folosesc la acoperirea suprafețelor unor piese dinamice (lagăre, rulmenți, etc.) în scopul reducerii frecării cât și pentru conservare, în cazul depozitării unor mașini și piese metalice, pentru prevenirea coroziunilor sau protecția împotriva unor agenți agresivi [63]. Cea mai importantă realizare după anul 1950. a fost introducerea unsorilor consistente cu întrebuințări multiple.

Un progres remarcabil la constituit fabricarea unsorilor consistente îngroșate cu hidroxistearat de litiu. Progrese s--au realizat în continuare datorită cerințelor din domeniul proiectelor rachetelor și ale navelor cosmice. În tabelul 264 sunt date principalele tipuri de unsori, iar în tabelul 265 analizele tipice ale unor unsori. Pentru fiecare domeniu de utilizare fabricanții stabilesc tipul de unsoare ce trebuie folosit.

Tabelul 264. **Principalele tipuri de unsori**

Tipul unsorii	Domenii de utilizare	Interval de temperaturi la utlizare (°C)
Unsori pe bază de săpunuri de sodiu, calciu	rulmenți cu max. 3000 rot/min, lubrefierea mașinilor agricole.	- 20 – 150
Unsori complexe de bariu si calciu aditivate cu aditivi antioxidanți, anticoorosivi si de extremă presiune	uz general (autovehicule)	- 60 – 150
Coventionale de litiu-calciu. t de picurare = 170-180 °C	uz general	până la 150
Litiu-calciu--plumb, t de picurare = 165-175 °C, (aditivate cu aditivi polifuncționali). Rezistente la șocurile mecanice și la presiune.	la locomotivele Diesel, pentru laminoare.	până la 230
Litiu, multifuncționale (pe bază de acid C_{12} hidroxistearic) cu punct de picurare > 150 °C	mașini dinamice	150
Cu stabilitate mecanică foarte bună (prin adtivare cu grafit și praf de zinc)	pentru a asigura etanșeitatea și a preveni griparea.	150
Unsori cu îngroșători organici (diesteri, siliconi), îngroșători anorganici (bentonă) și tratate speciale	cu proprietăți hidrofobe pentru domenii speciale	160-320
Unsori pentru domenii speciale de utilizare (de aluminiu, etc) care se aplică pentru a realiza pelicule de protecție dure sau semidure	conservarea îndelungată a metalelor în climat tropical.	corespunzător domeniului de întrebuintare

Tabelul 265. **Analize tipice ale unor unsori**

Caracteristici	Unsori de uz general (săpunuri de Ca)	Unsori pentru rulmenți (Ca-Na)
Culoare	galben până la maro	
Punct de picurare, °C	75	145
Penetrație la 25 °C, mm.	230 - 290	220 - 270

Scanned with OKEN Scanner

Caracteristici	Unsori de uz general (săpunuri de Ca)	Unsori pentru rulmenți (Ca-Na)
Conținut de apă, max.	2	0,2
Conținut de cenușă, % max.	2,5	2,5
Stabilitate termică la 70 °C	min. 72 ore	min. 72 ore
Test de coroziune	rezistă	rezistă
Baze libere	0,2	–

Pentru temperaturi ridicate se folosesc polimeri pe bază de carbamidă. În figura 248 se prezintă schema de flux a unei instalații pentru fabricarea unsorilor lubrifiante convenționale (litiu, calciu sodiu, bariu, aluminiu etc.), mixte și complexe.

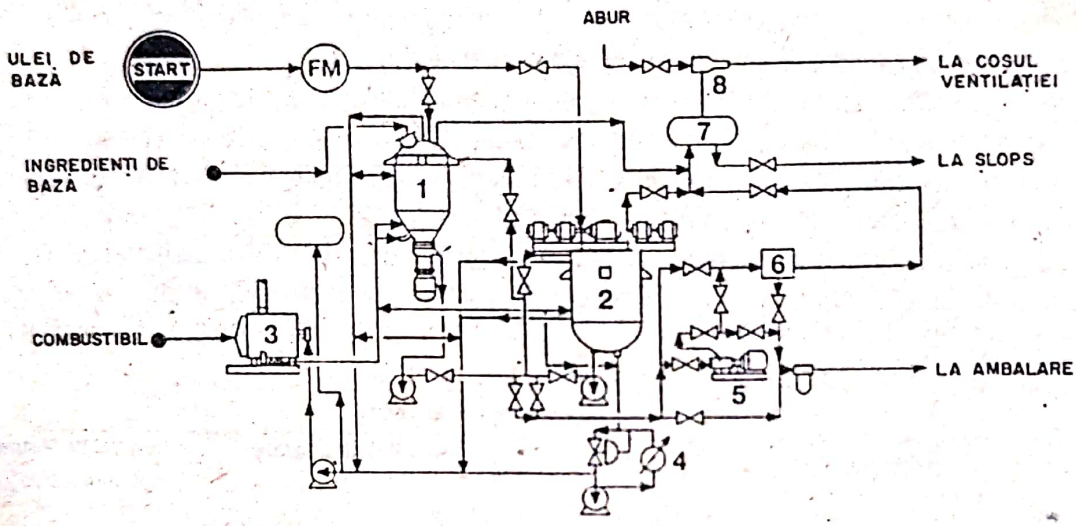


Fig. 248. Schema de flux a instalației pentru producerea unsorilor (Licență Stratco, Inc.)
Legendă: 1 - Reactorul pentru fabricare și finisare; 2 - Autoclavă pentru fabricarea unsorii consistente; 3 - Sistem de încălzire (agent termic, abur de înaltă presiune, încălzire electrică sau cu flacără directă); 4 - Răcitor; 5 - moară pentru măcinat; 6 - deaerator/dehidrator

Uleiul se introduce în reactorul (1) în care se contactează cu săpunurile și ingredienții necesari producerii unsorii. Temperatura este ridicată la nivelul prevăzut prin procesul tehnologic, în vederea realizării saponificării. Timpul necesar realizării ciclului de saponificare este de 30 min. Excesul de apă se îndepărtează prin vasul de șlops (7) cu ajutorul sistemului de realizare a vacuumului (8). După caz se introduc aditivii și ingredienții necesari în reactor sau săpunul poate fi transvazat în autoclavă (2) în care se adaugă ingredienți necesari finisării, după care unsoarea este răcită. Ciclul tipic pentru fabricarea unsorilor de litiu sau calciu este de două ore în reactor și în continuare trei ore în autoclavă.

Investiția pentru o instalație cu o capacitate de producție de 10000 t/an (timp de funcționare 230 zile/an, lucru în 2 schimburi) 115000 dolari SUA pe tonă și pe zi. Consumuri tipice de utilități pe tona de unsoare - combustibil $486 \cdot 10^3$ kcal, energie electrică 69 kWh, apă de răcire 2,1 m.c. [52]

uree (carbamidă) $H_2N–CO–NH_2$, M 60,06, cristale fără culoare și fără miros, t_t 132,7°C, $d^{25\,C}$ 1330 kg/m^3, n_D^{20} 1,484, C_p^0 93,198 j/mol, K, ΔH_{form}= 333,3 kJ/mol, ΔH^0_{ard}-632,5 kJ/mol, ΔH^0_{top} 14,53 kJ/mol, S^0_{298} 104,67 J/(mol, K). Urea condensează ușor cu formaldehida formând rășini ureoformaldehidice (carbamidoformaldehidice). Urea se folosește ca îngrășământ și ca înlocuitor al albuminei. În prelucrarea petrolului urea poate fi folosită pentru deparafinarea uleiurilor și a motorinelor.

uretan, (ester etilic al acidului carbamic H_2NCO_2H) $H_2NCOOC_2H_5$, M = 89,09, cristale fără culoare și fără miros, ușor solubile în apă și alcool, d $0,8962^{21}$ t_t 48,1°C, t_f 184, n_D^{52} 1,41439. Are proprietăți calmante și este folosit ca somnifer.

Scanned with OKEN Scanner

vacuum, stare de rarefiere într-un sistem în care presiunea este sub cea atmosferică. În tabelul 266 sunt date nivelele vacumuului (%) corespunzător cu presiunea absolută (P_{abs}).

Tabelul 266. **Nivelul vacuumului corespunzător cu presiunile absolute (P_{abs})**

$P_{abs.}$ bar	% vacuum	$P_{abs.}$ bar	% vacuum	$P_{abs.}$ bar	% vacuum
0,9576	5,26	0,2926	71,05	0,0399	96,05
0,8512	15,71	0,2527	75,00	0,0299	97,11
0,7315	27,63	0,1995	80,26	0,0199	98,03
0,6318	37,50	0,1465	86,53	0,00998	99,015
0,5054	50,00	0,0998	90,13	0,000106	99,990
0,399	60,53	0,0492	95,13	0,0000013	99,999869

În figura 249 se prezintă un sistem de realizare a vacuumului în trei trepte, folosit în instalațiile de distilare în vacuum a reziduului de distilare atmosferică. (v. distilarea atmosferică a țițeiului și distilarea în vacuum a păcurii)

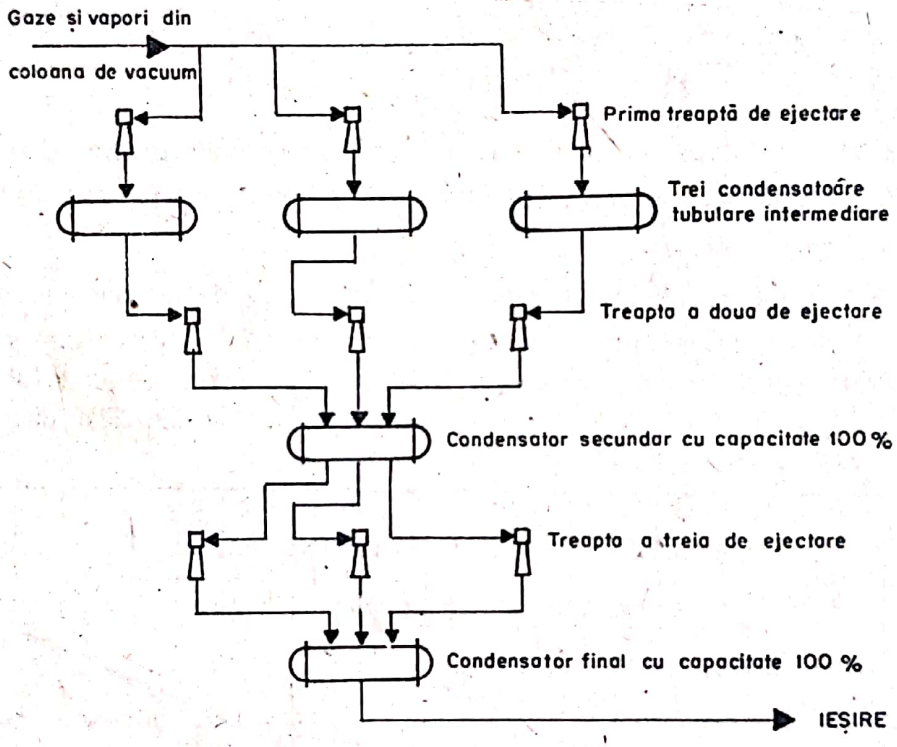


Fig. 249. Sistem de realizare a vacuumului în trei trepte

valență, capacitatea de combinare a atomilor sau de înlocuire a unui număr determinat de alți atomi sau grupe atomice cu formare de legături chimice.
Măsura cantitativă a valenței elementelor o constituie numărul atomilor de hidrogen (monovalent) și numărul atomilor de oxigen (bivalent) din combinațiile cu acești atomi.

vaporizare, proces de transformare a unei substanțe din fază lichidă în fază de vapori ca urmare a asigurării unui aport de căldură, corespunzător căldurii latente de vaporizare. În industria de prelucrare a hidrocarburilor se folosesc diferite tipuri de vaporizatoare care folosesc diferiți agenți termici pentru încălzire (în majoritatea cazurilor abur).

var nestins, CaO, Oxid de calciu. Se combină cu apa și dă varul stins $Ca(OH)_2$.

vaseline, amestecuri de hidrocarburi vâscoase, din seria hidrocarburilor parafinice, cu temperaturi de topire de 35-60 °C Faza dispersă o constituie uleiul, iar îngroșetorii, care reprezintă 25-40% sunt hidrocarburi solide ca parafina, cerezina, petrolatumul. Vaselinele farmaceutice și cele cosmetice sunt obținute prin procese de rafinare adâncă (hidrorafinare, rafinare cu H_2SO_4 sau SO_3, tratare cu pământ decolorant). Sunt fără culoare, transparente, nefluorescente, cu vâscozități cinematice la 50 °C de 20-30 mm^2/s. Vaselinele pentru conservarea metalelor, și

Scanned with OKEN Scanner

protecția rulmenților și a altor piese metalice împotriva coroziunii (conservarea pe perioade de 10-15 ani) au vâscozități la 70 °C cuprinse între 20-70 mm²/s. Se aplică de regulă, după ce au fost topite, cu pensula în straturi de 0,5-2 mm. În tabelul 267 sunt date analizele unor vaseline.

Tabelul 267. **Analizele unor vaseline**

Parametrii de calitate	Vaselină naturală din petrol	Vaselină sintetică
Vâscozitate la 60 °C, °E	2-4,5	min. 2
Culoare Stammer, min. mm	270	270
Punct de picurare, °C	35-45	min. 42
Număr de neutralizare, mg KOH/g	max. 0.01	max. 0,05
Număr de saponificare	max. 0.5	–
Cenușă, %	max. 0,01	max. 0,02
Testul de coroziune la 60 ±1 °C	rezistă	rezistă
Alcalinitate, aciditate, apă, impurități mecanice, rășini, produse instabile, compuși organici ce se oxidează.	lipsă	lipsă

vâscozitate, exprimă frecarea dintre straturile interne ale fluidelor. Vâscozitatea dinamică exprimă fortele absolute dintre straturile de lichid și se simbolizează cu η- în centipoise. Vâscozitatea cinmatică ν este raportul dintre vâscozitatea dinamică și densitate. $\nu = \frac{\eta}{\rho}$, în cSt.

Majoritatea produselor petroliere sunt fluide newtoniene, vâscozitatea fiind dependentă numai de temperatură si presiune. În afară de unitățile absolute de vâscozitate (η și ν) există unități convenționale: grade Engler, secunde Saybolt și secundele Redwood, folosite pentru caracterizarea lichidelor din punct de vedere al utilizării.

Vâscozitata gazelor și vaporilor crește cu temperatura și presiunea. Variația vâscozității dinamice cu temperatura pentru o serie de vapori și gaze este dată în figura 250.

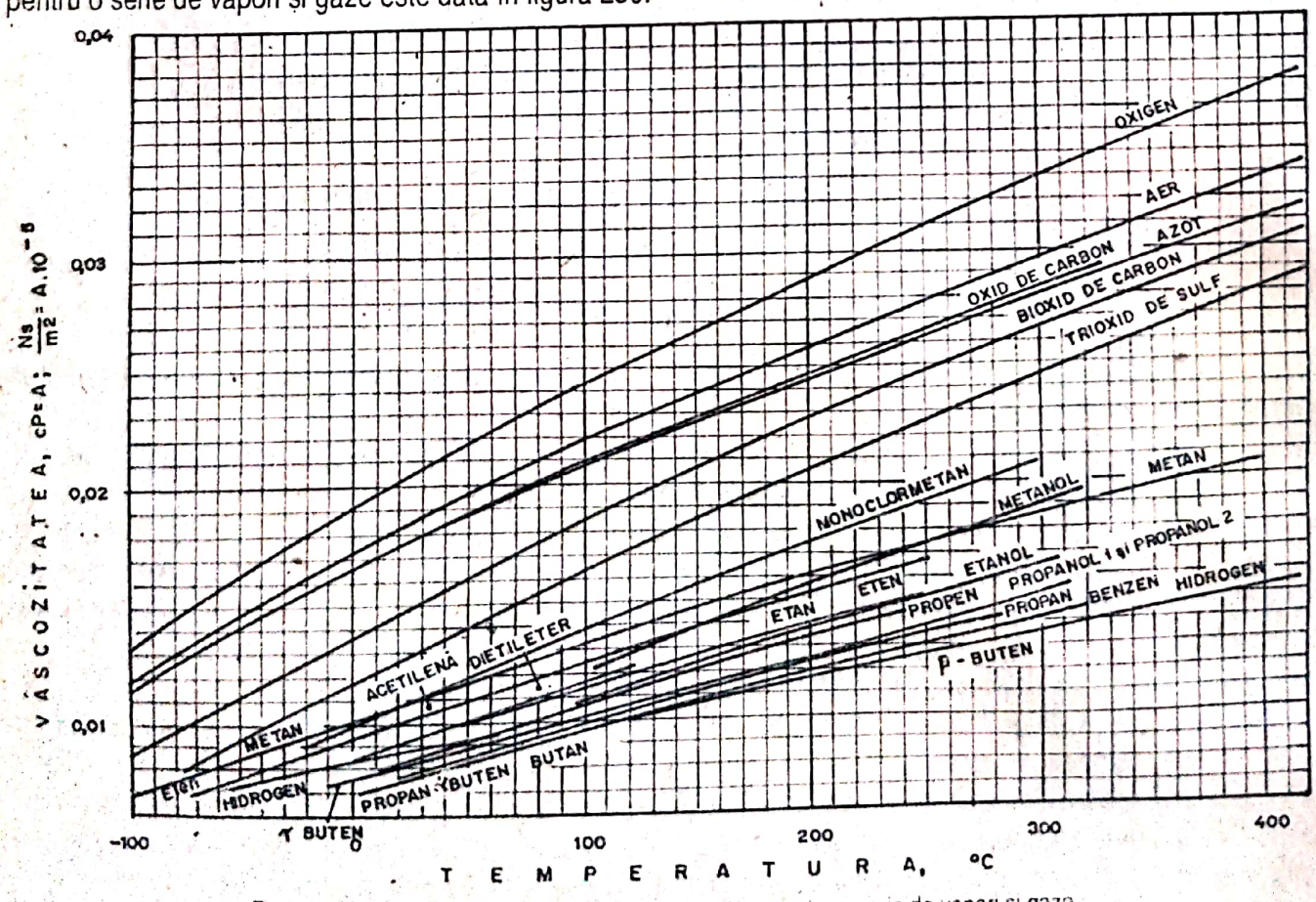


Fig. 250. Variația vâscozității dinamice cu temperatura pentru o serie de vapori și gaze

Transformările între diferitele unități de vâscozitate se poate face cu ajutorul figurii 251 și a relațiilor din tabelul 268

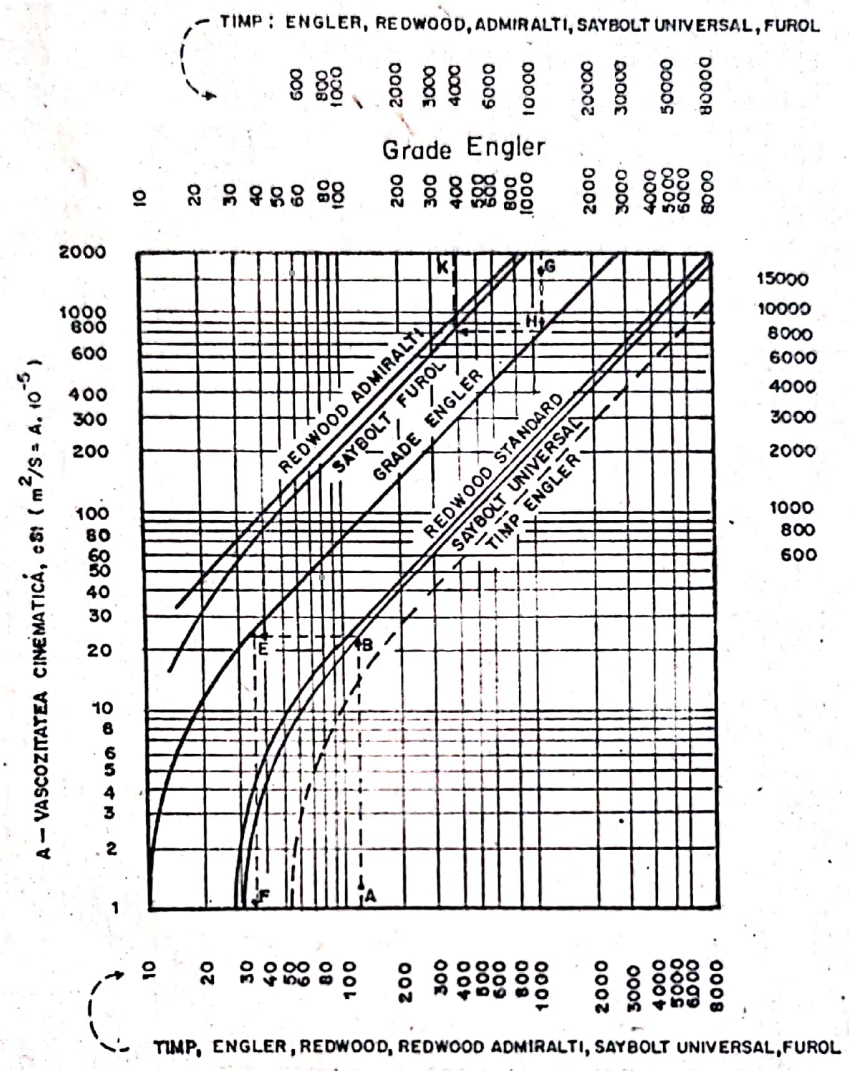


Fig. 251. Transformarea unităților de vâscozitate [73]

Tabelul 268. Relații pentru recalcularea vâscozității

Vâscozitate	Domeniile vâscozității (în secunde, sau grade Engler)	Relația de calcul	Standardul sau autorul
Vâscozimetrul Seybold universal (SU)	<100 s >100 s	$\nu = 0{,}226T - 195/T$ $\nu = 0{,}22T - 1{,}35/T$	ASTM D341-32T
Vâscozimetrul Seybold Furol (SF)	25-40 s >40 s	$\nu = 2{,}24T - 184/T$ $\nu = 2{,}16T - 60/T$	F. Garner C. Kelly
Vâscozimetrul Redwood Nr.1 (standard sau comercial)(RS)	34-100 s >100 s	$\nu = 0{,}26T - 179/T$ $\nu = 0{,}247T - 50/T$	F. Garner C. Kelly
Vâscozimetrul Redwood Nr.2 (RA)	32,5-90 s >90 s	$\nu = 2{,}458T - 100/T$ $\nu = 2{,}447T$	F. Garner C. Kelly
Vâscozimetrul Engler (E)	1,35-3,2 °E >3,2 °E	$\nu = 8E - 8{,}64/E$ $\nu = 7{,}6E - 4/E$	F. Garner C. Kelly

Vâscozitatea diferitelor hidrocarburi variază de la 2-3 până la 600-1100 mm^2/s (la 100°C). Pentru determinarea vâscozității unui amestec de două uleiuri ASTM-ul recomandă nomograma din fig. 252.

Scanned with OKEN Scanner

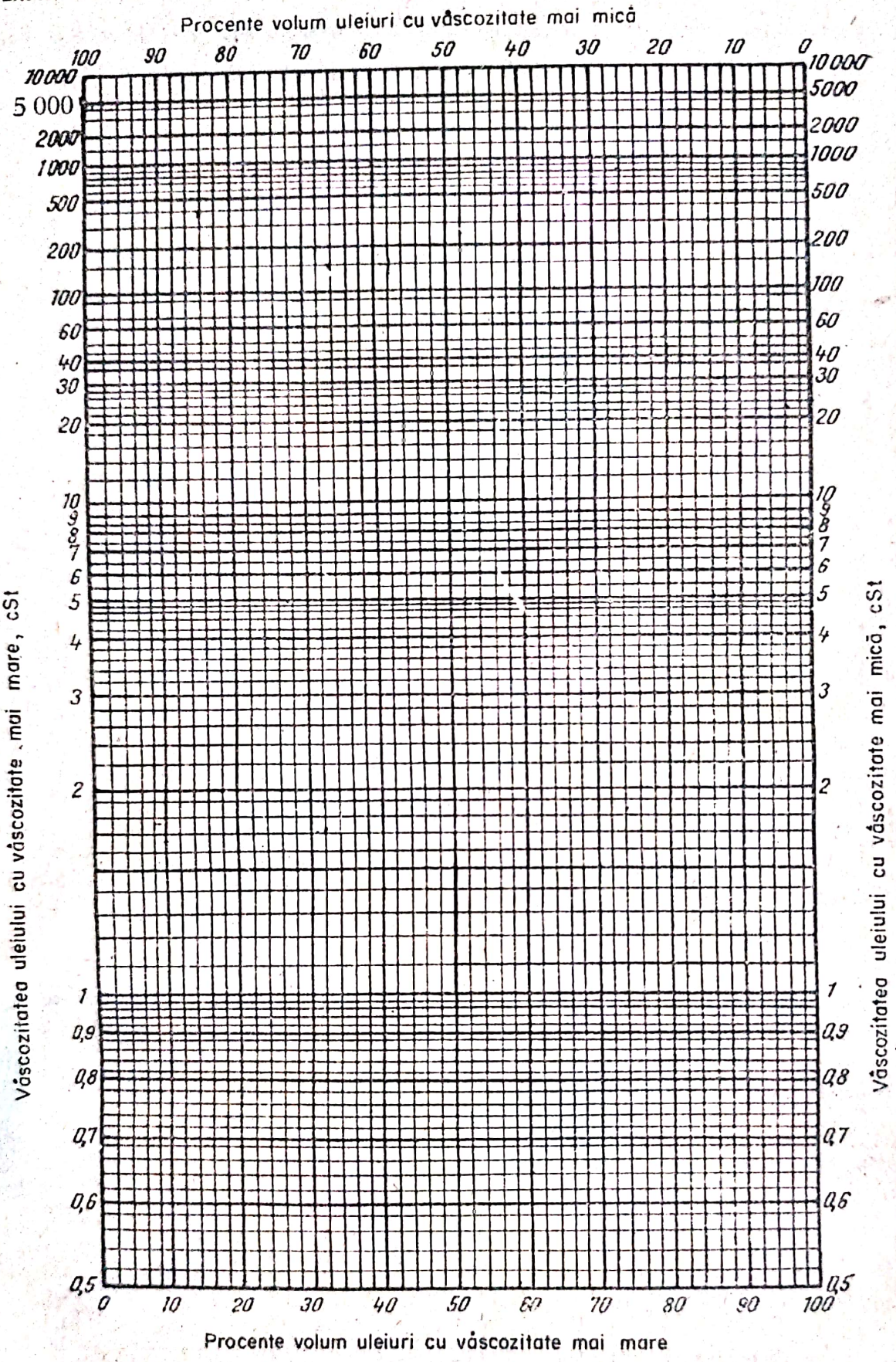


Fig. 252 Nomogramă pentru calculului vâscozității amestecurilor de uleiuri.

Mod de folosire: - Se trasează o dreaptă între punctele corespunzătoare celor două uleiuri (vâscozități la aceiași temperatură în cSt.)

- Vâscozitatea amestecului se citește pe orizontala ce taie dreapta în punctul de intersecție al acesteia cu

verticala corespunzătoare procentului de ulei mai vâscos.
Se obține astfel vâscozitatea amestecului în cSt la temperatura respectivă.

vibrație. oscilație mecanică având originea în volumul unor corpuri solide, care au fost supuse unei perturbații. Astfel de corpuri pot fi mașini dinamice, conducte, tuburi, corzi, membrane.Din considerente de funcționare în condiții de siguranță la proiectarea utilajelor dinamice și a sistemelor de conducte se efectuează studii pentru prevenirea vibrațiilor. În figura 253 sunt date nivelele frecvențelor și amplitudinilor admisibile. Pentru prevenirea vibrațiilor peste limitele admisibile trebuie să se respecte instrucțiunile furnizorilor de utilaje și prevederile din proiecte.

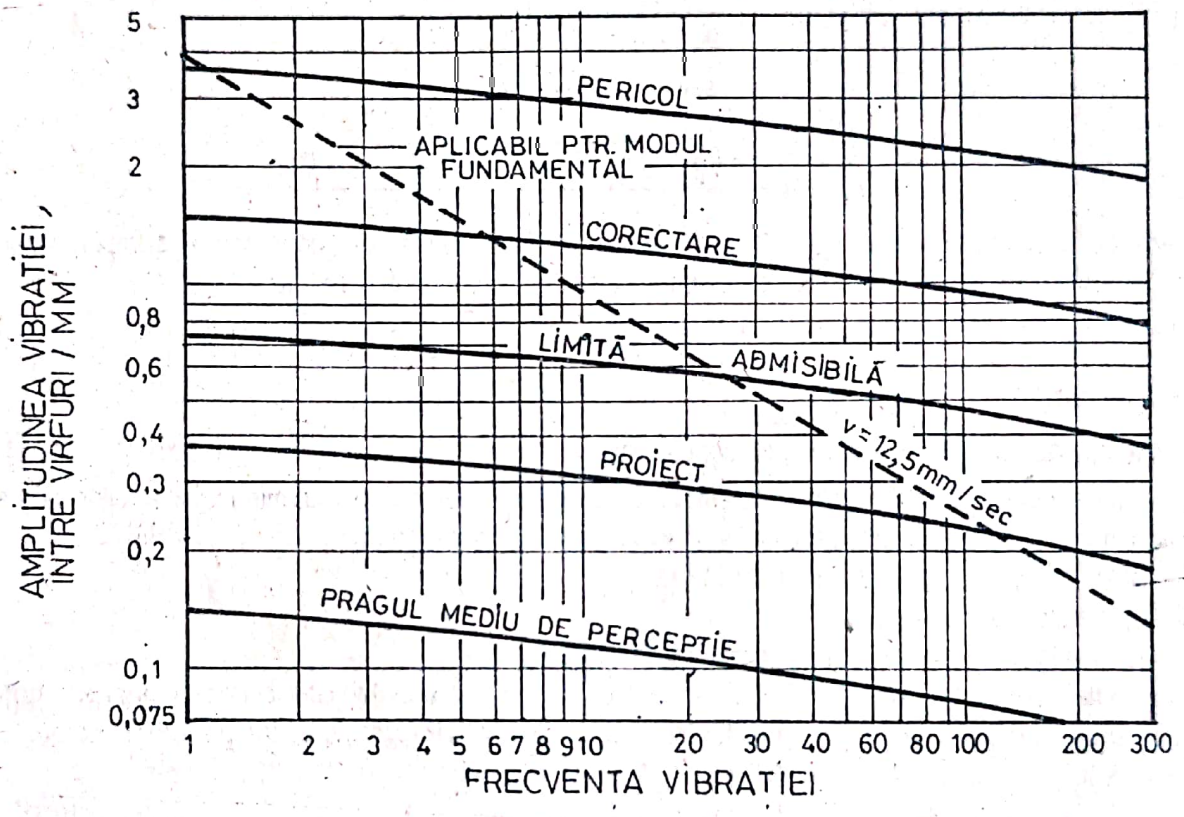


Fig. 253. Limite maxim admisibile pentru vibrații la conducte

vid, stare ideală caracteristică unui spațiu lipsit complet de atomi sau molecule. Întrucât această stare nu poate fi atinsă, noțiunea este utilizată în unele cazuri pentru o stare de rarefiere a unui gaz, a cărui presiune este mult inferioară presiunii atmosferice.

vidare. operație de eliminare a gazelor dintr-o incintă (aparat, sistem, conducte) în scopul realizării vacuumului, a eliminării aerului și / sau compușilor organici (care pot forma amestecuri explozive).

vidia, carbură de wolfram cu 6-12% cobalt. Ocupă locul 12 pe scara durităților.

vinil, CH_2=CH-, radical organic nesaturat, provenit de la etenă.

viteză de detonație. viteza de propagare a frontului flăcării (unda de gaze) de la sursa de aprindere. În cazul arderii normale a benzinei în motoarele cu explozie, viteza de ardere este de 20-40 m/s, în cazul arderii unor benzine cu cifră octanică scăzută arderea are loc cu detonație în motor, viteza de propagare a fontului flăcării are valori de 1500-2000 m/s. În cazul detonării trinitrotoluenului viteza de detonare este de 6700 m/s ($t_{explozie}$ 2820°C și $p_{specifica}$ 8080 kg/cm^2) iar în cazul nitroglicerinei de 7450 m/s ($t_{explozie}$ 4250°C și $p_{specifică}$ 12240 kg/cm^2).

viteză de difuzie. este viteza cu care gazele și lichidele difuzează în aer sau în spații închise. Pentru metan viteza de difuzie la 0°C și 1 atm este de 0,196 cm^2/s iar pentru acetilenă de 0,194 cm^2/s. Cu creșterea temperaturii viteza de difuzie crește.

viteză de propagare a flăcării, reprezintă viteza cu care se propagă flacăra unui amestec combustibil după aprindere. În tabelul 269 sunt date vitezele de propagare a flăcării diferitelor amestecuri combustibile.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul .269. **Vitezele de propagare și compoziția corespunzătoare de combustibili+aer**

Combustibil	Amestecul (% vol. combustibil)	Viteza flăcării ($cm \cdot s^{-1}$)
H_2	42	252
CO	45	43
CH_4	9,96	33,8
C_2H_6	6,28	40,1
C_3H_8	4,58	39,0
C_4H_{10}	3,52	37,9
C_2H_4	7,40	68,3
$CH_2=CH-CH_2$	5,04	43,8
Gaz de distilerie	–	100

viteza de reacție r, exprimă de regulă variabila de schimb (unități de masă a unei substanțe care intră sau rezultă dintr-o reacție) în unitatea de timp și în unitatea de volum de fluid reactant.

Pentru reacția: $\nu_A A + \nu_B B + ... \rightarrow \nu_N N + \nu_M M + ...$

viteza de reacție $r = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$

ξ - variabila de schimb, V - volumul, c_i - concentrația

Numerele stoechiometrice ν_i - ale substanțelor care dispar se iau cu semnul minus, iar a celor care se obțin, cu semnul plus. Viteza de reacție depinde în principal de următorii parametrii:

- De concentrația substanțelor care intră în reacție
- De temperatură și presiune
- În cazul racțiilor catalitice de tipul și propietățiile catalizatorului

volatilitate, mărime termodinamică, pentru redarea relației dintre potențialul chimic al unei componente sau a unei substanțe individuale ditr-un amestec și parametrii de stare (presiue p, tempertură T, compoziție). Pentru gazele reale pure volatilitatea în funcție de temperatură și presiune se determină cu relația:

$$\mu(T,p) = \mu^0(T) + RT \ln f(T,p)$$

în care: $\mu(T,p)$ - potețialul chimic al substanței, $\mu^0(T)$ - potențial chimic stadard, într-o stare ipotetică, în care la temperatura și presiunea dată este egal cu 1 (p=1 atm), gazul ar avea proprietățile gazului ideal, R - constanta universală a gazelor. Pentru componenta "i" din amestecul de gaze:

$$\mu_i = (T,p,N_1,...,N_{k-1}) = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i(T,p,N_1,...,N_{k-1})$$

în care k - numărul de componente, N_1 ... N_{K-1}, fracții molare ale componentelor 1... (k-1) , f_i - fugacitatea componentei "i".

volatilitate relativă α, diferența de volatilitate dintre două componente cu temperaturi de fierbere apropiate determinate pentru fiecare pereche de compuși la aceleași temperaturi medii molare de fierbere, la aceleași temperaturi și presiuni, care se folosește în rezolvarea problemelor de fracționare. Volatilitățile relative α - dintre cei doi componenți care urmează să fie separați se face cu relația:

$$\alpha = \frac{y_1 \cdot x_2}{x_1 \cdot y_2} = \frac{\gamma_1 \cdot P_1}{\gamma_2 \cdot P_2} = \frac{K_1}{K_2}$$

în care: y_1 și y_2 sunt concentrațiile molare ale componenților 1 și 2 în vapori; x_1 și x_2 - concentratiile molare ale componenților 1 și 2 în lichid; γ_1, γ_2 - coeficienți de fugacitate; P_1 și P_2 - presiunile de vapori ale componenților 1 si 2; K_1, K_2 - constante de echilibru. Volatilitățile relative α constituie criteriul cel mai sigur de evaluare a separabilității a două componente cu temperturi de fierbere apropiate. Cu creșterea presiunii în sistem, volatilitatea relativă se reduce și se apropie de 1. La presiunea amestecului binar, egală sau superioară celei

Scanned with OKEN Scanner

critice, fazele de vapori și lichid sunt identice din toate punctele de vedere, volatilitatea relativă este egală cu 1 și separarea prin fracționare devine imposibilă. Dacă se trasează o curbă care să coreleze numărul de talere teoretice (N) pentru sisteme cu diferite valori ale volatilității relative α (ceilalți parametrii fiind constanți: concentrații distilat, bază, alimentare și rație de reflex) rezultă că numărul de talere teoretice crește cu scăderea volatilității relative. În tabelul 270 sunt date volatilitățile relative pentru amestecuri binare ale hidrocarburilor C_1-C_4.

Tabelul 270. **Volatilitățile relative pentru amestecuri binare C_1 - C_4**

Componenta cheie		Presiune (ata)	Temperatura, °C		Volatilitățile relative		
ușoară	grea		în condensator	în refierbător	α_{cond}	α_{ref}	α_m
CH_4	C_2H_4	35	-92,8	-7,8	8,0	3,5	5,3
CH_4	C_2H_6	35	-92,9	12,8	15,4	4,2	7,9
C_2H_4	C_2H_6	21	-27,8	-5,6	1,39	1,58	1,48
C_2H_6	C_3H_8	21	-5,0	55,6	3,51	2,60	3,0
C_3H_6	C_3H_8	15,75	37,8	43,3	1,123	1,18	1,15
C_3H_8	iC_4H_{10}	14	37,3	82,2	2,17	1,95	2,06
iC_4H_{10}	nC_4H_{8-1}	5,04	37,8	43,6	1,185	1,178	1,18
iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	5,04	37,8	50,6	1,38	1,30	1,34
$C_4H_{8(1)}$	C_4H_6 (1-3)	4,34	37,8	39,9	1,035	1,035	1,035
$C_4H_{8(1)}$	C_4H_{8-2}(trans)	4,34	37,8	45,8	1,235	1,231	1,233
$C_4H_{6(1.3)}$	$C_4H_{8-(2)}$(trans)	4,13	37,8	43,6	1,193	1,19	1,19
nC_4H_{10}	$C_4H_{8(2)}$(trans)	3,64	37,8	39,2	1,04	1,04	1,04
nC_4H_{10}	C_5H_2	3,64	37,8	71,1	2,32	2,10	2,20
$\alpha_m = (\alpha_{cond} \cdot \alpha_{ref})^{1/2}$							

Există curbe pentru volatilitățile relative ale hidrocarburilor cu temperaturi de fierbere apropiate care au o mare aplicabilitate. În figurile 254, 255, 256 și 257 sunt date volatilitățile relative pentru etilenă-etan, propilenă - propan și butene.

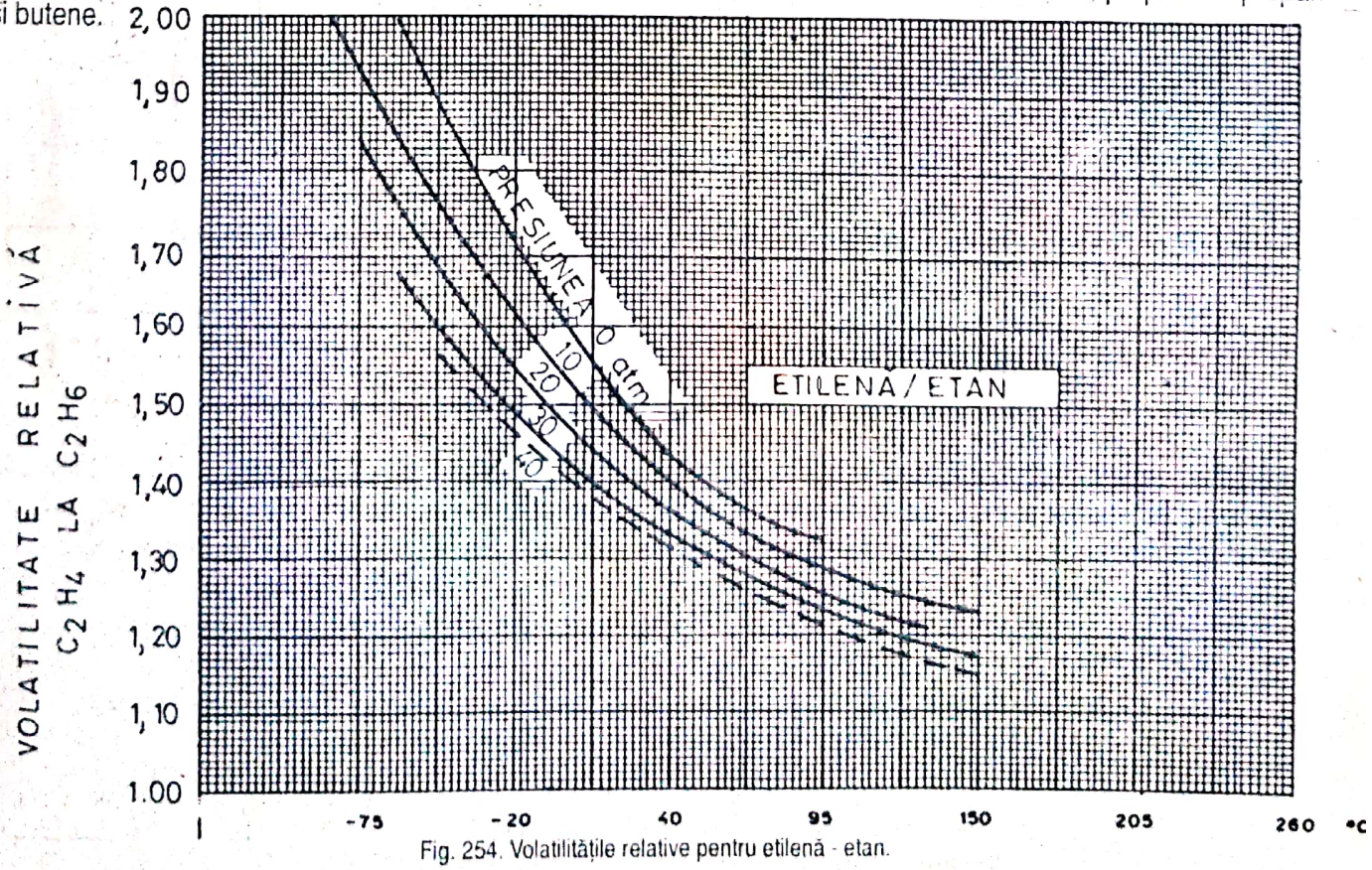


Fig. 254. Volatilitățile relative pentru etilenă - etan.

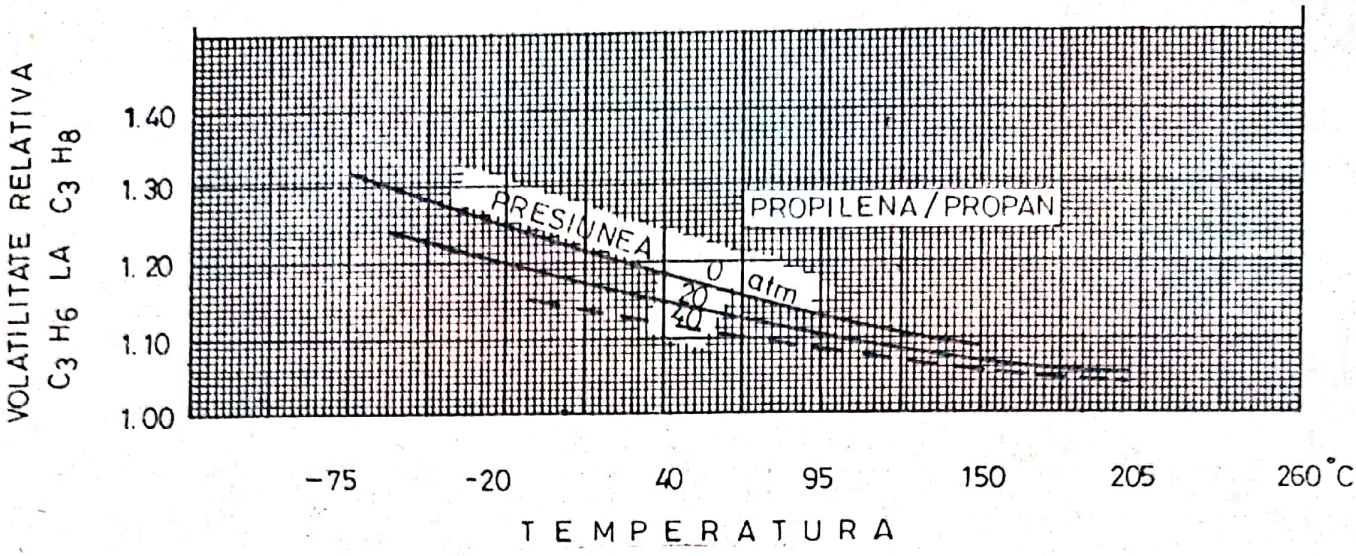


Fig. 255. Volatilitățile relative pentru propilenă - propan

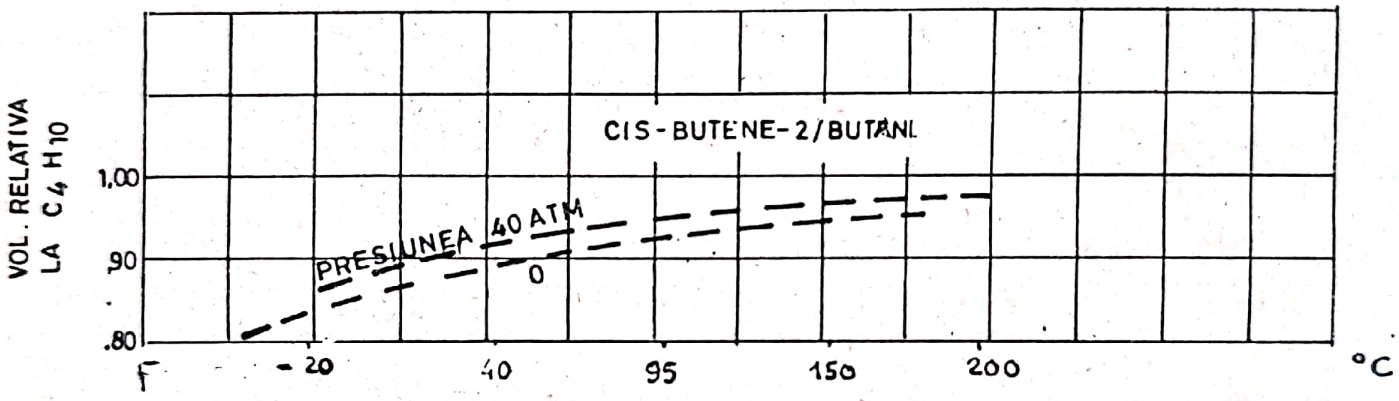


Fig. 256. Volatilitățile relative pentru cis - Butenă - 2 Butan

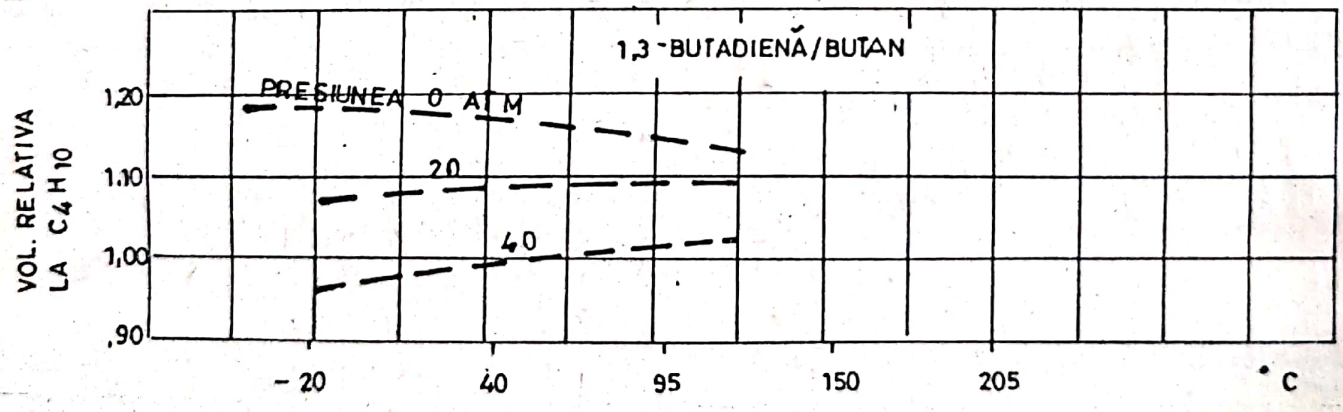


Fig. 257. Volatilitățile relative pentru 1,3 Butadienă - Butan

volatilizare, evaporarea lichidelor fără adaos de căldură. Aportul de căldură din mediul ambiant activează volatilizarea, iar răcirea o micșorează. Există un echilibru când căldura primită din exterior este egală cu cea pierdută prin evaporare. Indicele de volatilizare, reprezintă un parametru de evaluare a pericolului, având în vedere că într-un anumit interval de timp se poate forma la suprafața lichidului combustibil un amestec exploziv cu aerul. Indicii de volatilitate determinați în comparație cu dietileterul (durata până la care se volatilizează 0.5 cm^3 pe o hârtie de filtru standard) considerat = 1, sunt dați în tabelul 271

Tabelul 271. **Indicii de volatilizare ai unor lichide combustibile, raportați la indicele de volatilizare al dietileterului**

Nr. crt.	Substanța	indicele de volatilizare	Nr. crt.	Substanța	indicele de volatilizare
1	Sulfură de carbon	1,8	13	Metanol	6,3
2	Clorură de metil	1,8	14	Metiletilcetonă	6,3

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Substanța	indicele de volatilizare	Nr. crt.	Substanța	indicele de volatilizare
3	Acetonă	2,1	15	Dioxan	7,3
4	Acetat de metil	2,2	16	*n*-Decan	7,5
5	Acetat de etil	2,9	17	Alcool etilic	8,3
6	Benzen	3,0	18	Alcool *n*-propilic	11,1
7	Benzină ușoară	3,5	19	Acetat de butil	11,8
8	Tricloretilenă	3,8	20	Monoclorbenzen	12,5
9	Clorură de etil	4,1	21	Acetat de izoamil	13,0
10	Acetat de izopropil	4,2	22	*o*-Xilen	13,5
11	Acetat de *n*-propil	6,1	23	Butanol	33,0
12	Toluen	6,1	24	Decalină	94,0

Se mai poate determina pierderea de lichid dintr-un vas cu suprafața de 75 cm^2 , într-un anumit interval de timp. Apoi se calculează pierderea de lichid raportată la 1 m^2 suprafață de volatilizare și 1 minut. Se găsesc pentru eter și metanol la 12,5°C, 54,5 respectiv 21,7 g/m^2 min. O importanță aparte o are greutatea și căldura specifică a vasului în care se face volatilizarea, și temperatura. De exemplu, la 25°C pe 1 m^2 suprafață și 1 minut se volatilizează 77 g acetonă, suficientă pentru a forma 2 m^3 de amestec exploziv (limită inferioară de explozie 2,15% în volume sau 51,86 g/m^3). [95].

Scanned with OKEN Scanner

white spirit, sin. petrosin fracție petrolieră, intermediară între benzină și petrol, care distilă în intervalul 180-220 °C, folosită drept solvent în vopsitorie. În tabelul 272 sunt date analizele tipice ale W.S.

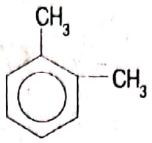
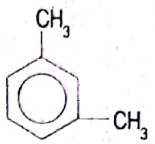
Tabelul 272. **Analizele tipice ale white spririt-ului (petrosin)**

Analize tipice	I	II
densitate la 20 °C, max	0,795	0,760-0,810
inițial de fierbere ,°C, max	165	160
distilă la 200 °C, min	98	94
pierderi la distilare și reziduu, max	2	2
punct de inflamare PM, °C, min.	33	33
culoare Saybolt, min.	23	23
Conținut de hidrocarburi aromatice, %, max	19	16
sulf %, max	0,025	0,025
alcalinitate, aciditate, impurități mecanice și apă	lipsă	lipsă

Scanned with OKEN Scanner

xileni, $C_6H_4(CH_3)_2$, hidrocarburi alchil aromatice C_8, derivați disubstituiți ai benzenului. Există patru izomeri ai hidrocarburilor alchil aromatice C_8 și anume: orto-Xilenul (OX), meta-Xilenul (MX) para-Xilenul (PX) și etil-benzenul (EB). În tabelul 273 sunt date proprietățile hidrocarburilor alchil-aromatice C_8.

Tabelul 273. **Proprietățile hidrocarburilor alchil-aromatice C_8**

Propietăți	EB	OX	MX	PX
Formula				
$t_{fierbere}$ °C	136,15	144,411	139,103	138,351
d_4^{20}	0,8669	0,8802	0,8642	0,8611
t, C	-94,9	-25,182	-47,872	13,263
presiunea de vapori mm Hg	19,2	13,5	16,8	17,7
n_D^{20}	1,49604	1,50545	1,49722	1,49582
η la 20 °C mPas	0,61	0,809	0,617	0,644
σ la 20 °C N/m		0,03003	0,02863	0,02831
t_{crit}, °C	346,4	359	346	345
p_{crit}, MPa	3,75	3,6	3,5	3,4
d_{crit}, g/cm^3		0,28	0,27	0,29
C_p^0 j/(molK)		187,945	183,256	183,968
ΔH^0_{vap} kJ/mol	42,3	43,46	42,68	42,40
ΔH^0_{for} kJ/mol	29,81 (gaz)	-24,455 (l)	-25,435 (l)	-24,443 (l)
S^0_{298}, j/(molK)	360,69 (gaz)	246,614 (l)	252,388 (l)	247,524 (l)

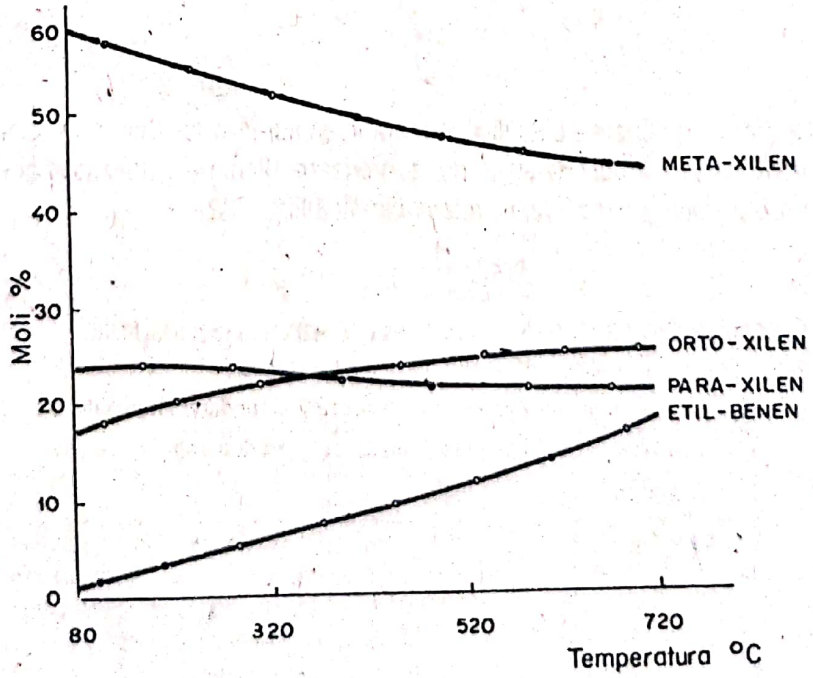


Fig. 258. Echilibrul termodinamic între izomeri alchil aromatici C_8 [82]

Scanned with OKEN Scanner

Xilenii se obțin în principal prin procesul de reformare catalitică conform schemei din fig. 259.

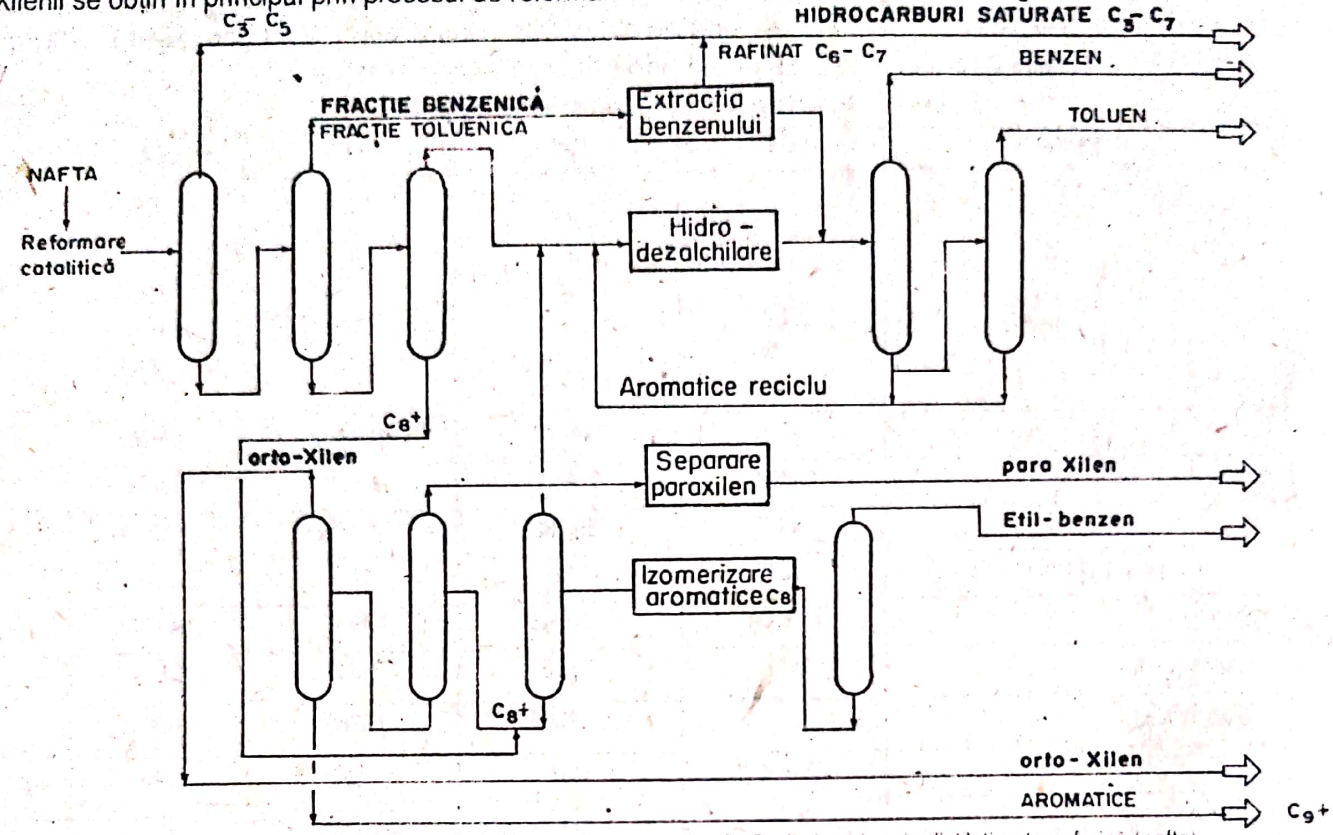
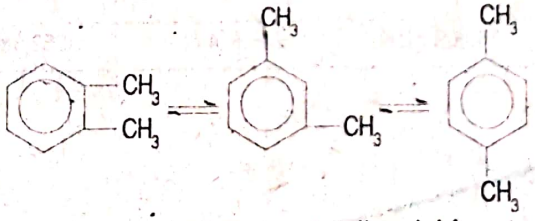


Fig.259. Schema de producere a hidrocarburilor aromatice C_6-C_8 din benzina de distilație atmosferică (nafta)

Conversia meta-Xilenului în para și orto-Xilen se realizează prin izomerizarea catalitică. Reacțiile care au loc în prezența catalizatorilor cu metale din grupa VIII-a pe suporți de alumo-silice sunt în cea mai mare parte reacții de izomerizare de poziție. [82]



Energiile de activare pentru izomerizrea catalitică a meta-xilenului în orto-xileni și respectiv în para-xilen sunt de 81,43 kJ/mol și respectiv 54,51 kJ/mol. Reacțiile de izomerizare xileni pe catalizatori bifuncționali de platină este o reacție de ordinul 1. pe un singur centru activ, relația cinetică fiind: [82]

$$r = \frac{k' \cdot}{1 + p_A k_A}\left(p_A - \frac{p_r}{K}\right)$$

în care k' - constanta vitezei de izomerizare k_A - constanta echilibrului de adsorbție.

În tabelul 274 sunrt date compozițiile alimentării și a produsului obținut .

Tabelul 274. **Compoziția alimentării izomerizării și randamentele obținute** [82]

Compoziție	Alimentare % masă	Produs obținut % masă
etil-benzen	25,5	
para-Xilen	14,0	70,6 (Obținut în instalație Parex - cu recircularea amestecului de xileni fără para în alimentarea instalației de izomerizare)
meta-Xilen	41,0	
orto-Xilen	19,5	19,6

Pentru o producție de 150000 t/an - cuplul de instalații izomerizare Xileni și separare para Xilen (sub licență UOP), necesită o investiție de cca 50 milioane dolari SUA (Gulf Cost tr 4 1992). Costul utilităților este de cca 37 dolari USA - pentru 1 tonă de para-Xilen.

Schema de principiu a instalației de izomerizare xileni este dată în fig. 260.

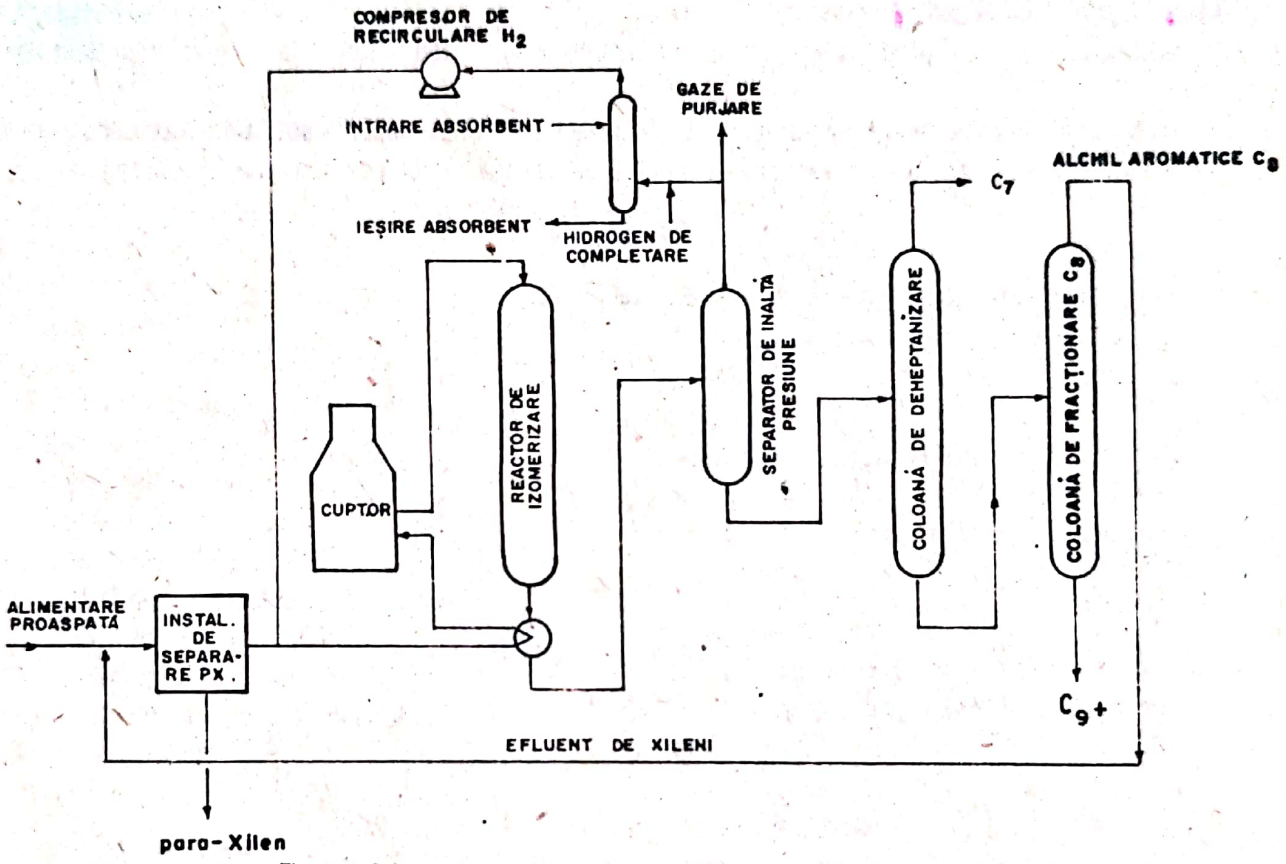


Fig. 260. Schema de principiu a instalației de izomerizare a xilenilor

Scanned with OKEN Scanner

zeoliți, alumosilicați, a căror compozite chimică poate avea forma $Mx.Zy \cdot nH_2$, în care: M poate fi Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, mai rar Ba^{2+}, Li, Si și Al. Au o structură cristalină riguros ordonată, spongioasă, în porii cărora, în condiții normale există apă. Prin încălzire progresivă apa poate fi îndepărtată fără a distruge structura cristalină. Zeoliții au o foarte mare utilizare în industria de prelucrare a hidrocarburilor ca adsorbanți, schimbători de ioni, suporți catalitici și mai ales catalizatori în numeroase procese.

zero absolut, punctul zero al scării termometrice absolute, Kelvin. (temperatură la care volumul unui gaz ideal este nul).

zone gazate, spații în care se formează amestecuri de gaze ca urmare a scăpării accidentale de substanțe toxice, inflamabile, explozive. Lungimea zonelor gazate cu GPL pe direcția vântului se poate calcula cu relația:

$$x = 40\sqrt{\frac{G}{v}}$$

în care: G - cantitatea de gaz în kg/s , v - viteza vântului în m/s.

Scanned with OKEN Scanner

ABREVIERI-SIMBOLURI

PENTRU INSTALAȚII TEHNOLOGICE

AFG - Absorție fracționare gaze
ALK - Alchilare
BIT - Bitum
BTX - Separare benzen,toluen,xileni
CC - Cracare Catalitică
CCR - Regenerare continuă a catalizatorului
CT - Cracare termică
CX - Cocsare intârziată
DA - Distilare atmosferică
DE - Desalinare electrică
DAV - Distilare atmosferică și în vacuum
DEH - Dehidrogenare
DEP - Deparafinare
DES - Desuleiere
DEZ - Dezasfaltare
DGRS - Desulfurare gaze și recuperare sulf
DMT - Dimetiltereftalat
DV - Distilare în vacuum
EA - Extracția hidrocarburilor aromatice
FCC - Cracare catalitică fluid
FG - Fracționare gaze
F_cH_2 - Fabrica de hidrogen
HB,HF - hidrofinare (B-benzină, P-petrol, M-motorină, DV-distilat de vid)
HC - hidrocracare
IZ - izomerizare
PO - propen oxid
POLY - Polimerizare
RC - Reformare catalitică
RV - Reducere de vâscozitate
SOL - Solventare
SX - Separare xileni

CU ALTE SEMNIFICAȚII

at - atmosferă tehnică
atm - atmosferă fizică
BB - butan - butene
BS - ulei rezidual (bright-stock)
C - cuptor
$C_1, C_2, ..., C_n$ - hidrocarburi saturate cu 1,2...n atomi de carbon în moleculă
$C_1', C_2', ..., C_n'$ - hidrocarburi nesaturate
Cl - coloana de fractionare
CMA - concentrație maximă admisibilă
C_p - căldură specifică izobară
C_v - căldură specifică izocoră
d - densitate
d_4^t - densitate relativă la temperatura t in raport cu a apei la 4°C
D_0 - coeficient de difuzie al gazelor in aer la 273 K si 1 bar
e - energie
E_a - energie de activare
EB - etil-benzen
ETBE - etil-terțiar-butil-eter
E_j - ejector
F - suprafață
f, f_i - fugacitate (i-a componentului "i")
G - energie liberă
G_f - energia liberă de formare a substanțelor din elemente
G_m - viteză de masă
GNL - gaze naturale lichefiate
GPL - gaze petroliere lichefiate
gr - greutate
H - entalpie
H_2 - gaze cu hidrogen
H^0 - entalpia standard
I+B - inel si bilă
i - izo
inf - inflamare
IV - indice de vâscozitate
L_{exp} - limite de explozie
M, $\overline{M}$ - masă molară, (medie a unui amestec)
MEA - monoetanol amină
MEC - metil etil-cetonă
MTBE - metil-terțiar-butil-eter
MDEA - metil dietanol amină
m - meta (izomeri de poziție ai hidrocarburilor ciclice in poziția 1,3)
N_a - numărul lui Avogadro
n_D^{20} - indice de refracție la 20°C
$N_{t(min)}$ - număr de talere teoretice pentru coloane
o - orto (izomer în poziția 1,2)
p_{cr} - presiunea critică
p - para (izomer in poziția 1,4)
ppm - părți pe milion
p_r - presiunea redusă
Q - debit
Q - cantitate de căldură (flux termic)

Scanned with OKEN Scanner

Q_i - putere calorică inferioară
Q_s - putere calorică superioară
R - constanta universală a gazului perfect
S - entropie
- schimbător de căldură
T - temperatura absoluta (K)
T_{cr} - temperatura critică absolută
t - temperatura în °C
t_a - temperatura de aprindere
t_0 - temperatura standard (20 °C)
t_f - temperatura de fierbere °C
t_{top} - temperatura de topire °C
TAME - terțiar amil-metil eter
U - energie internă
- uscător
V - volum
- vezi
-vas
V_{cr} - volum critic
V_r - volum redus
W - watt
- lucru mecanic
X - xilen
Z - factor de neidealitate

SIMBOLURI CU LITERE DIN ALFABETUL GREC

α - coeficient de exces de aer
α_v - coeficient de dilatare termică volumică
β - coeficient de compresibilitate
γ - greutate specifică
- mărime finită mică
ΔH^0 - entalia molară standard de formare
$\Delta_r H$ - entalpia de reacție
Δp - cădere de presiune
Δt_m - diferența medie logaritmică de temperatură
ε - constantă dielectrică
η - randament
- vâscozitate dinamică
$K = \frac{C_p}{C_v}$ - exponent adiabatic
λ - conductivitatea termică
$\nu = \frac{\eta}{\rho}$ - vâscozitate cinematică
ε_s - coeficient de frecare
ρ - densitate absolută
Σ - sumă
σ - tensiune superficială
τ - timpul
ϕ - diametrul
ω - factor acentric
∞ - valoare infinită

ALFABETUL GRECESC

A	α	alfa	N	ν	niu
B	β	beta	Ξ	ξ	csi
Γ	γ	gama	O	o	omicron
Δ	δ	delta	Π	π	pi
E	ε	epsilon	P	ρ	ro
Z	ζ	dzeta	Σ	σ	sigma
H	η	eta	T	τ	tau
Θ	θ	teta	Y	υ	ipsilon
I	ι	iota	Φ	ϕ	fi
K	κ	capa	X	χ	hi
Λ	λ	lamda	Ψ	ψ	psi
M	μ	miu	Ω	ω	omega

Scanned with OKEN Scanner

Anexa 1

MĂRIMI FUNDAMENTALE SI

Mărimea	Unitate de măsură	Simbol
Lungimea	metru	m
Masă	kilogram	kg
Timp	secundă	s
Temperatură	grad Kelvin	K
Intensitatea curentului electric	amper	A
Intensitatea luminoasă	candela	cd
Mărimi suplimentare		
Unghi plan	radian	rad
Unghi steric (unghi solid)	steradian	sr

MĂRIMI DERIVATE CU DENUMIRE SPECIFICĂ

Mărimea	Unitate de măsură	Simbol	Dimensiuni
Forta	newton	N	$kgms^{-2}$
Energie, lucru, cantitate de căldură	Joule	J	Nm
Putere	watt	W	Js
Sarcină electrică	Coulomb	C	As
Potențial electric	volt	V	WA^{-1}
Capacitatea electrică	farad	F	AsV^{-1}
Frecvența	herz	Hz	s^{-1}
Flux magnetic	weber	Wb	Vps
Densitatea fluxului magnetic	tesla	T	Wbm^{-2}
Inductanța	henry	H	VsA^{-1}
Flux luminos	lumen	lm	csdr
Iluminare	lux	lx	$lm.m^{-2}$

Anexa 2

ECHIVALENȚE ENERGETICE

Denumirea	Echivalent tone de petrol t_{ep}	Echivalent combustibil convențional t_{cc}	Evhivalent de cărbune cu Q=6473 kcal/kg
Putere calorifică în:			
kcal/kg	9710	7000	6473

Scanned with OKEN Scanner

Denumirea	Echivalent tone de petrol t_{ep}	Echivalent combustibil convențional t_{cc}	Evhivalent de cărbune cu Q=6473 kcal/kg
kj/kg	40655	29307,6	27101
1 tona de țiței	1	1,387	1,5
1000 mc gaze naturale	1	1,387	1,5
1 tonă de păcură	1,05	1,457	1,575
1 MWh	1	1,387	1,5
1 to abur de 36 bar	0,091	0,125	0,137
1 to abur de 14 bar	0,0855	0,117	0,1283
1 to abur de 5 bar	0,0833	0,114	0,1249
1 Gcal	0,104	0,143	0,156
1 to combustibil convențional	0,731	1	1,0965
1000 mc apă recirculată pentru răcire ($\Delta T = 10^{\circ}C$)	0,0665	0,091	0,0997
1000 mc apă demineralizată	0,16-0,168	0,22-0,23	0,23-0,25
1000 mc aer instrumental	0,029-0,04	0,04-0,06	0,045-0,06
1000 mc N (- azot)	0,14	0,196	0,21
1 tonă gaz metan	0,84	1,15	1,26
1 Gcal frig de 7°C	0,314	0,429	0,471

Anexa 3

UNITĂȚI DE MĂSURĂ ÎN SISTEMUL S I ȘI FACTORI DE TRANSFORMARE

Temperatura	°C	°F	°R	K
°C	---	1,8 (°C)+32	1,8 (°C)+491,7	°C+273,2
°F	(°F-32)/1,8	---	°F+459,7	(°F+459,7)/1,8
°R	(°R-491,7)1,8	°R-459,7	---	°R/1,8
K	K-273,2	1,8K-459,7	1,8 (K)	---

Diferența de temperatură și gradienții de temperatură din °F (N) se transformă în grade °C (N') cu relatia: N' = 0,556N

Scanned with OKEN Scanner

Presiune	Pascal Pa (1N/m2)	Atmosferă fizică standard (atm)	1 kgf/cm² (at)	bar	mm coloană		1 lb(force)/square inch
					apă	Hg	
1 Pascal Pa	---	$9,87 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	0,102	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$
1 Atmos. fizică st. (atm)	101,325	1	1,0332	1,01325	$1,03 \cdot 10^{4}$	760	14,692
1 kgf/cm² (at)	98066	0,96784	---	0,981	10^{4}	735,56	14,2234
1 bar	10^{5}	0,98692	1,01972	1	$1,02 \cdot 10^{4}$	750,06	14,504
mm coloană de apă	9,80667	$97 \cdot 10^{-6}$	10^{-4}	$9,81 \cdot 10^{-5}$	1	$7,35 \cdot 10^{-2}$	$1,423 \cdot 10^{-3}$
mm Hg (1torr la 0°C)	133,322	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	13,6	1	$1,93 \cdot 10^{-2}$
1 lb(force)/square inch	$6,89 \cdot 10^{3}$	0,068	0,0703	0,0689	703	51,70	---

Pound per square inch

Energie Căldură Lucru	Joul, J (intern)	cal. (internațională)	cal. putere oră CPh	kWh	BTU/h
1 Joul, J	---	0,23889	$3,78 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$	$0,948 \cdot 10^{-3}$
1 cal. (inter.)	4,1868	---	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$3,968 \cdot 10^{-3}$
1 cal putere oră CPh	$2,64780 \cdot 10^{6}$	$6,32 \cdot 10^{5}$	---	0,736	$2,508 \cdot 10^{3}$
1 kilovat oră	$3,6 \cdot 10^{6}$	$8,6 \cdot 10^{5}$	1,36	1	3412,2
1 BTU/h	1055	252	$3,987 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$	---

Putere	Watt abs	cal putere CP(metric)	1 kg fm/s	1 cal/ s. int	1 kcal/h	1 H.P. (englez)
1 Watt abs	1	0,00136	0,102	0,239	0,86	0,00134
1 cal putere (metric)	735,499	1	75	175,67	632	0,98632
1 kg fm /s	9,81	0,01328	1	2,34	8,43	0,0131
1 cal/ s. (int)	4,1867	$5,69 \cdot 10^{-3}$	0,427	---	3,6	$5,61 \cdot 10^{-3}$
1 kcal/h	1,16	$1,58 \cdot 10^{-3}$	0,119	0,277	1	$1,558 \cdot 10^{-3}$
1 H.P. (englez)	745,7	1,0138	76	178	641,8	---

Scanned with OKEN Scanner

Capacitatea calorică (căldura specifică)	J/kg grad	Kcal/kg grad	BTU/lb grad
1 J/kg grad	1	$2,3886 \cdot 10^{-4}$	$4,299 \cdot 10^{-4}$
1 kcal/kg grad	4186,46	1	1,8
1 BTU/lb grad	2326	0,5556	1

Densitate, (masa specifică)	kg/m^3	g/cm^3	lb/gal	lb/cuft
kg/m^3	1	$1 \cdot 10^{-3}$	$8,3455 \cdot 10^{-3}$	$62,428 \cdot 10^{-3}$
g/cm^3	1000	1	8,3455	62,428
lb/gal	119,8	0,1198	1	7,48
lb/cuft	16,018	0,016	0,13368	---

$$\text{gr sp} = \frac{145,5}{{}^0\text{API} + 131,5} \qquad {}^0\text{API} = \frac{141,5}{\text{gr sp}} - 131,5$$

Lungimi: **m**; 1Å=10^{-10}m; țolul=25,4 cm; 1 micron=10^{-6} m
Masa: **kg**; 1 kg=2,2046 lb; 1 lb=1 pound=0,45359 kg; 1 ounce=28,3495g
Volume: **m^3**; 1 baril (Bbl)=158,98 l; 1 m^3=6,29 barili; 1 cuft=0,035316 l; 1 l=$1 \cdot 10^{-3}$ m^3
Forța: (masă·accelerația gravitației) N=0,102 kg (f)
Suprafata: **m^2**; 1a=10^2 m^2; 1 ha=10^4 m^2; 1 squar inch=6,45 cm^2; 1 acre=4070 m^2
Debit: **1l/oră**=$0,27778 \cdot 10^{-3}$ m^3/s
Viteza liniară: **1Km/h**=0,27778 m/s
Viteza unghiulară: **ture/min**=0,1047198 radianți/min
Cantitate de electricitate: **Amper oră**=$3,6 \cdot 10^3$ C
Rezistență electrică specifică: Ω **mm^2/m**=10^{-6} Ωm
Vâscozitate cinematică: **m^2/s**=10^4St=10^6cSt (mm^2/s)=3600m^2/h
Vâscozitate dinamică: **Pascal**=Pas=1Ns/m^2=10P(Poise)=10^3 cP
Masa atomică =$1,6597 \cdot 10^{-27}$ kg

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1 ABARDO, M.J.. Hidrogen technologies to meet refiners' future needs. Hydr. Proc. Feb 1995 p.43-46

2 ADELSON, S.V., Protesâ i apparatâ neftepererabotchi i neftehimii, Gostoptehizdat, Moskva 1963

3 ******* Advances in catalysis, Edited by Eley, D.D., Academic Pres Inc. New-York, London, Tokio, s.a. 1993

4 AITANI, M.A., Sour natural gas drying, Hydr. Proc. April 1993, p.67-73.

5 ALBU, D.C., și BREZEANU, M., Mică enciclopedie de chimie, Editura enciclopedică Română, Bucuresti1974

6 ******* Annual book of ASTM standards D - 1835 - 89

7 AZZOURI, A., ș.a. Heterocycles, 27, 133, 1988

8 BARON, N.M., Kratchii spravocinik fizico-himiceschih velicin, Gosudarstvenoe naucino tehnicescoe Izdatelstvo himicescoi literaturâ, Leningrad, 1985

9 BERGHOFF, W.O., Erdölverarbeitung und Petrol Chemie tafeln und Tabellen, VEB. Deutscher Verlag für Grunds too-ffindustrie, Leipzig 1968

10 BLOCH, P.H., PATE, RA Jr. Consider synthetic lubricants, Hydr. Proc. January, 1995, p.43-46

11 BONAVENT,G., AUFFRAY, R., Les bitumes petrolie. Constitution, propietes, application, Rev. IFP-59, Nr. 12, 1965 p. 1854

12 BONIE, C., Problemele economiei de energie în proiectarea și exploatarea cuptoarelor pentru încălzirea lichidelor și gazelor, Heurtey Petrochem. Eng. Paris Oct. 1992

13 BONNER, J.S. și HONEYCUTT, J.M., Proiectarea tehnologica cu ajutorul calculatoarelor numerice, din progrese în prelucrarea țițeiului de Kenneth, A. Kobe si Johnj. Mc Ketta Jr. Ed. tehnică București, 1966

14 BRAINES, M.I., Vâvedenie v teoriiu i rasciota himiceschih i neftehimiceschih reactorov, Izd. Himia, Moskva, 1976

15 BRAVO, F., Improvements to a modern Visbreker, Hydr. Tech. Int. 1989, p.59

16 BROWN, G.G., Natural gasolin and volatil Hydrocarbon, Section One, Mid West Printing Tusla, 1949

17 BULKLEY, W.L., Static danger sparks research on accidents Bulk Transp. 1971, 33 Nr. 7 p.18, 19

18 BULL, D.C., Gas Detonation Hazard, 1983

19 CAMPBELL, J.M., Gas Conditioning and Processing, Cambell Petroleum Series, 3-rd printing Vol. 1 si 2 Norman Oklahoma, SUA, 1979

20 CÂRLOGANU, C. Combustii rapide în gaze și pulberi. Ed. tehnică, București, 1986.

21 CERVINSKII, A.K., Upravlenie reacțiami neftehimicescogo sinteza. Izdatelistvo Himiia, Moskva 1968

Scanned with OKEN Scanner

22 CLINCKSPOOR, G.E., The petrochemical industry; Europe versus the USA, Hydr. Tech. Int. 1994 p.109-112

23 ******* CODE PERMANENT ENVIRONNEMENT ET. NUISANCES, Circulaire du 19 juillet 1982, relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphere des lieux de travail (Bulletin officiel des ministeres charges de l'Emploi et du travail-France, Tr 82/38 N°11453)

24 CONDON, E.F., Catalysis, London, 1958

25 CONSER, R.E., SILVERMAN, B.P., Hydr. Tech. Int 1994, p.95-98

26 COOPER, H.B., ș.a. Reduction of aromatics in diesel, Hydr. Tech. Int 1994, p 95-98

27 CREANGĂ, C., Chimia țițeiului, EDP. Bucuresti 1962

28 CROW, W.P., IEA: Romania has a way to go. Oil & Gas J., Apr 4, 1994 p. 37.

29 DALRYMPLE, A.D., ș.a. Gas industry assesses new ways to remove small amounts of H_2S Oil & Gas J, May 23, 1994 p.54-60

30 DOBRINESCU, D., Instalații frigorifice și pompe de căldură în ing. Prel. hidrocarburilor, vol 2. sub coord. Prof. Dr. Ing. Suciu Gh., Ed tehnică, București 1983

31 DOUAND, A., Tomorrow's engines and fuels, Hydr. Proc. Febr. 1995 p 55-61

32 DWIGHT, B.F., Ashland's Commercial RCC, Process Catalytics, Fifth FCC Symposium, Viena, 1984

33 EMIRDJANOV, R.T. Osnovâ rasciota neftezovodschih protessov i aparatov, Aznefteizdat. Baku, 1956

34 ******* Enciclopedia de chimie, Editura Academiei București 1989-1997

35 ******* Engineering Data Book, Gas processing Suppliers Association, Ninth Edition Tulsa Oklahoma, 1972

36 FARINA, G.L., FONTANA, M., Cogeneration refinery for total residuu destruction, Hydr. Proc. Nov 1993 p.53-56.

37 FENSKE, R.M., Technical data book petroleum refining, API Division on refining, New York, 1966

38 FERRERO, E.P., DOROTHY, T.N., Analysis of 122 foreing oils fields 1972

39 GARCIA, S.R., Gasoline v. s other fuels, Hydr. Proc. Nov. 1993 p. 19

40 GARRISON, W.G., Hydr. Proc. Sept. 1988 p.115-118

41 ******* GESIP - Grupe d'etude de securite de l'industrie du petrol, Paris 1989

42 GHEJAN, I. Tehnologia petrochimică, Inst. de Petrol și gaze, Ploiești, 1984

43 GOLDEN, W.S., Refinery analitical techniques optimize unit performance. Hydr. Proc. Nov. 1995 p.85-104

44 GREGOR, J.H., Conception and performance of Oleflex. Hydr. Tech. Int. 1994. Autumn

45 GUREVICH, L.I., Obșcie svoistva i pervicinâe metodâ pererabotchi nefti i gaza, Izd. Himia Moskva, 1972

Scanned with OKEN Scanner

46	HENNICO, A., ș.a.	Hydrocracking for high viscosity, high V.I. lube base stocks, Hydr. Tech. Int. 1994 p 35-38
47	*******	Hight Conversion Soaker Craking, Process for upgrading Refinery Residues, Toyo Eng Co,
48	*******	Himicescaia enciclopedia Naucinoe Izdatelstro, Bolșaia Rosiscaia Enciclopedia, Moskva (Toma 1-5) 1992-1996
49	HOUGEN, O.A., WATSON, K.M.,	Chemical process principles, John Willey and Son, New-York, London 1950
50	*******	Hydr. Proc. , Aug. 1994 p.92
51	*******	Hydr. Proc. Apr. 1992
52	*******	Hydrocarbon Processing's Refining Handbook Nov. 1994 p. 48-149
53	*******	Hydr. Processing's Petrochemical Handbook March 1995, Petrochemical Processes' March. 1997, p.103-160
54	IONESCU, C.,	Contribuții la studiul reformarii catalitice a fractiilor ușoare de benzină. Teză de doctorat, IPG. Ploiești 1966
55	IONESCU C., STOICA, A.,	Reformarea catalitică, în Ing. Prelucrării hidrocarburilor vol. 4 sub coordonarea Prof. Dr. Doc. Suciu C. Gh., prof. dr. Ing Ionescu C. si Conf. dr. Ing Ionescu F. Ed. tehnică București 1993
56	JEZAK, A.,	C_5 - alkylate, a superior blending component, Hydr. Proc., Feb. 1994 p 47-50
57	KENETH, G., s.a.	H-Oil Process at Convent Refinery Hydr. Tech. Int. 1988 p. 73
58	KENNEY THOMAS	Treating plant considerations for speciality solvents, Hydr. Tech. Int. 1994
59	KIBALA, B.E.,	Phosphate ester inhibitors solve naphthenic acid corosion problems, Oil & Gas J. Feb. 28, 1994 p. 31-35
60	KIRBY, H.I., ș.a.	H_2S abatement and direct conversion to sulphur, Hydr. Tech. Int., 1994 p. 63-66
61	KOTTREL, P.R., ș.a.	Procesul Oleflex, at technologis Conference UOP, 1992
62	KRAA, J.A. și THOMPSON	Advances in Natural Gas Processing Technology XVII - World gas Congress, 1990
63	*******	Kratcaia Himicescaia Enticlopedia, Izdatelstro Sovetscaia enciclopedia Moskva, 1967
64	*******	Kratchii spravocinic, fizico-himiceschih velicin, pod redacții Ravdelia A, I Ponomarevoi M, A., Leningrad, Himia 1983
65	*******	Kratchii spravocinic neftehimica pod redacții Râbacova, V.A., Sank Peterburg, Himia, 1993
66	Le ANN DUNN	Global energy demand to increase markedly by 2020 Hydr. Proc. Nov. 1993 p. 29; May 1994 p.27-29
67	LIERS, J., ș.a.	Reforming using eronite catalysts, Hydr. Proc. Aug. 1993 p.165-168
68	*******	Manualul inginerului Hutte, editura AGIR - București 1947; Ed. tehnică ediția 29, 1995

Scanned with OKEN Scanner

114 STASCHEVICI, L.N. — Spravocinic po gazosnabjeniiu i ispolzovaniu gaza ISBN-247-01630-0-Leningrad Nedra, 1990

115 STOIANOVICI ȘERBAN ROBESCU DAN — Procedee și echipamente mecanice pentru tratarea și epurarea apei. Ed. tehnică 1982

116 STRĂTULĂ C. — Purificarea gazelor, Editura Științifică și Enciclopedică, București 1984

117 STRĂTULĂ, C., — Fracționarea. Principii și metode de calcul. Ed. Tehnică, București 1986

118 STULL, R.D. ș.a. — The chemical thermodynamics of organic compounds New-York, London. Sydnei, 1969

119 SUCIU, G. și ȚUNESCU, R.C., — Ingineria prelucrării hidrocarburilor vol.1 si 2. Ed. tehnică, București 1983

120 SUCIU, G., — Ingineria prelucrării hidrocarburilor vol.3 Ed. tehnică, București 1987 Progrese în procesele de prelucrare a hidrocarburilor. Ed. Tehnică București 1977 Procese

121 TAMBURRANO, F., — Disposal of heavy oil resdues, Hydr. Proc.September 1994 p.79-84

122 TANABE, K., — Katalizatorâ i kataliticeschie protesâ, izd. Mir, Moskva, 1993

123 TATEVSKI, V.M., — Fizico-himiceschie svoistva individualnâh uglevodorodov. Gostoptehizdat, Moskva, 1960

124 ******* — Tehnical Data Book, Petroleum Refining API Division of Refining. New-York 1990

125 TINDALL, B.M., KING, DL., — Designing stem reformers for hydrogen production, Hydr. Proc. July 1994 p.69-75

126 TUNNELL DUKER — Methyl diethanol amine: a power ful industrial chemical. Hydr.Tech. Int. Quarterly: Autumn 1994 p.119-122

127 TURPIN, E.L., — Cut benzene out of reformate. Hydr. Proc. Iune 1992

128 ȚUNESCU, C.R., — Proprietăți fizico-chimice în Ing. prel. hidroc. vol 1 sub coordonarea prof dr. doc. Suciu Gh. Ed. Tehnică 1983

129 UPSON, L.L., — Resistant Catalyst for Heavy Oil Cracking, NPRA, Annual Meeting A.M. 82-49, 1992

130 VERVALIN, H. CHARLES — Take loss prevention seriously Hydr.Proc. April 1992, p.19-27

131 VICTOROV, M.M., — Metodâ vâcislenia fizico-himiceschih velicin i procladnâe rasciota izd. Himia 1977

132 WALKER, P., LEAVITT. R.DON — An industrial initiative to reduce sulphur emission limits. Hydr. Tech. Int Quarterly, Autumn 1994

133 WATKINS, C.H. ș.a. — UOP. Proc. Div. Apr. 1975

134 WENDY, WEIRANCH — De Witt conference petrochemie cal outlook. Hydr.Proc.May 1995. p.27: Hydr. Proc. June 1995 p.23-29; Sept 1995 p. 27; Natural gas fastest growing fuel as world energy demand increases, Hydrd. Proc. Nov.1996 p.27-29 Hydr. Proc. Jan 1997

135 ******* — Worldwide Refining and Gas Processing Directory 51 st. Editions Pennwell Directories United States of America.

136 WUITHER, P., — Le petrol raffinage el genie chimique, vol. 1 Ed Technique Paris, 1976

Scanned with OKEN Scanner

Sub tipar:

MANUALUL ENCICLOPEDIC DE PRELUCRARE A PETROLULUI

CUPRINS GENERAL

1 ȚIȚEIUL ȘI GAZELE NATURALE

2 PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI ALE HIDROCARBURILOR ȘI FRACȚIILOR PETROLIERE

3 TERMODEINAMICA

4 HIDRODINAMICA
TRANSFER DE IMPULS

5 CINETICĂ CHIMICĂ, CATALIZĂ

6 SISTEME DISPERSE ȘI PROCESE DE SEPARARE

7 TRANSFER DE CĂLDURĂ. APARATE ȘI INSTALAȚII PENTRU TRANSFER DE CĂLDURĂ FOLOSITE ÎN INDUSTRIA DE PRELUCRARE A PETROLULUI

8 TRANSFER DE MASĂ. PROCESE ȘI APARATE CU TRANSFER DE MASĂ, FOLOSITE ÎN INDUSTRIA DE PRELUCRARE A PETROLULUI

9 CERCETARE OPERAȚIONALĂ, MODELARE, SIMILITUDINE, SIMULARE ȘI PROIECTARE

10 RAFINĂRII ȘI INSTALAȚII DE PRELUCRARE A ȚIȚEIULUI

11 PETROCHIMIE - PROCESE PETROCHIMICE

12 SIGURANȚA, PROTECȚIA MUNCII ȘI A MEDIULUI

ANEXE

BIBLIOGRAFIE

INDEX ALFABETIC

Scanned with OKEN Scanner

ISBN 973.98347.1.X

Editura Zecasin
1997

Scanned with OKEN Scanner

Editat cu sprij Cercetării și Tehnologiei - Colegiul Consultativ pentru Cercetare Științifică și Dezvoltare Tehnologică